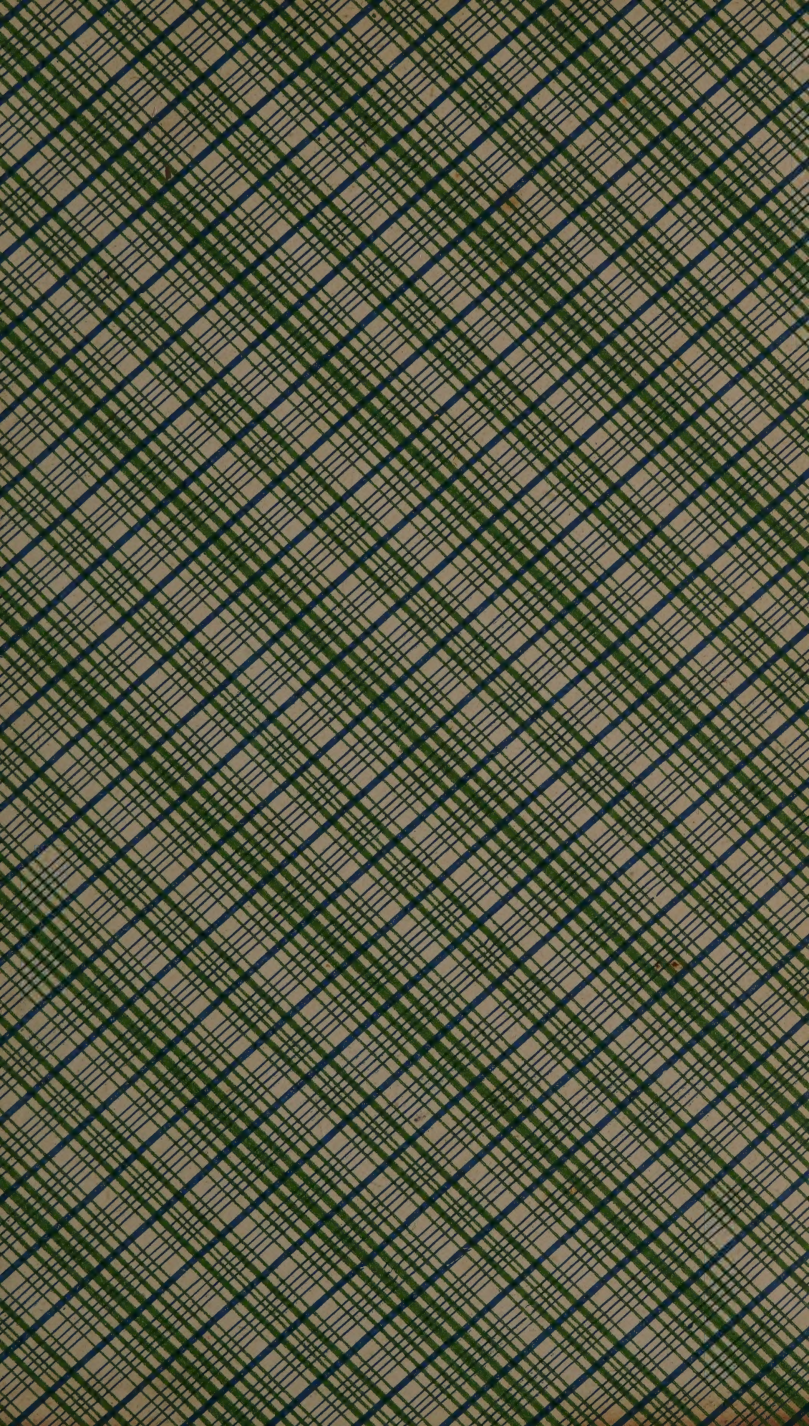






TRAITÉ
DE CHIMIE
APPLIQUÉE AUX ARTS.

AVIS.

Bien que les planches relatives à la métallurgie fussent déjà gravées, l'auteur a désiré que leur publication ne se fît pas avant l'apparition du quatrième volume qui renferme le texte qui les concerne. Les souscripteurs recevront avec le quatrième volume un nombre de planches double de celui qui accompagnait chacun des deux premiers volumes.

PARIS. — IMPRIMERIE DE COSSON,
Rue Saint-Germain-des-Prés, n° 9.

TRAITÉ DE CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS;

PAR M. DUMAS,

RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, PROFESSEUR-FONDATEUR A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE TURIN, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATIQUE DE PARIS, DE LA SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE DE GENÈVE, DE LA SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES, ETC.

TOME TROISIÈME.

A PARIS,

CHEZ BÉCHET JEUNE,

LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 4.

1831.


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

TABLE

DES MATIÈRES.

LIVRE SIXIÈME.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE VI.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

CHAPITRE IX.

CHAPITRE X.

CHAPITRE XI.

FIN DE LA TABLE.

ERRATA.

Pag. 140, *lig.* 1, le plomb, le zinc et le fer, *lisez :* le zinc et le fer.

Pag. 191, *lig.* 11, M. Manie, *lisez :* M. Manès.

Pag. 218, *lig.* 8, 1 at. protox. de fer, *lisez :* 2 at.

Pag. 448, *lig.* 18, 3 Ch O, *lisez :* 2 Ch O.

TRAITÉ DE CHIMIE APPLIQUÉE AUX ARTS.

LIVRE SIXIÈME.

CHAPITRE PREMIER.

MANGANÈSE; *Composés binaires et salins de ce métal.*

1626. Le peroxide naturel de manganèse, connu depuis long-temps, était employé par les verriers et les fabricans d'émaux, qui en ignoraient la nature. La ressemblance extérieure de ce minéral avec les mines de fer magnétiques, lui avait fait donner par les anciens chimistes le nom de *magnesia nigra*, magnésie noire. C'est à l'un des travaux les plus remarquables de l'illustre Schéele, qu'est due la véritable détermination du manganèse, qu'il décrivit et étudia comme un oxide métallique, en 1774. Peu de temps après, Gahn parvint à extraire le métal lui-même, et dès lors l'opinion fut fixée à ce sujet.

Le manganèse combiné au carbone, car on ne le connait qu'à l'état de carbure, possède une couleur argentine tirant sur le gris, et ressemble à de la fonte de fer blanche. Il est cassant, très-dur et d'un gris blanc; sa densité est de 8,013. Il entre très-difficilement en fusion, et quoique sa fusibilité soit augmentée par son union avec le carbone, il ne fond qu'à un degré de feu capable de fondre le fer pur. Sa dureté est telle, qu'il raye l'acier trempé. Il absorbe l'oxigène avec une facilité singulière; il s'oxide

à l'air, et on ne peut le conserver long-temps sans qu'il se ternisse. Si on le chauffe, l'oxidation se produit promptement. Il est susceptible de décomposer l'eau, même à la température ordinaire. L'humidité de l'haleine suffit pour l'oxider; aussi, quand on le touche avec les doigts humides, exhale-t-il une odeur d'hydrogène puant, dont les doigts restent long-temps imprégnés. On ne peut le conserver, ni dans des flacons bien bouchés, ni dans l'eau; il faut le mettre dans de l'huile de naphte, comme le potassium ou le sodium.

Il est facilement soluble dans les acides, même dans les acides végétaux; il décompose l'eau sous leur influence, absorbe l'oxigène et forme des sels de protoxide. L'acide nitrique l'attaque avec énergie. Si on le chauffe très-vite, la combinaison a lieu avec détonation et déflagration. Il se forme de l'ammoniaque, parce que l'eau est décomposée en même temps que l'acide, comme avec l'étain. L'acide sulfurique dissout le manganèse sans dégagement de gaz, le soufre étant mis à nu.

Il reste presque toujours, après l'action des acides, du carbure de manganèse, que Wollaston a obtenu en particules micacées, semblables au graphite.

1627. *Protoxide de manganèse.* Le protoxide de manganèse est vert olive ou vert d'herbe. Pour le préparer, on fait passer un courant d'hydrogène sur le deutoxide ou même sur le peroxide. La réduction s'arrête, dès que la matière est transformée en protoxide. On peut opérer dans un tube de verre. Il ne faut en sortir le protoxide que lorsqu'il est bien froid, car il absorberait l'oxigène de l'air et se convertirait en deutoxide. On ne sait s'il est fusible. Il se combine à l'oxigène par le grillage, et décompose l'eau par la chaleur. Il se dissout dans les acides, même après avoir été calciné. Il se réduit par le charbon à 150° du pyromètre de Wedgwood; la cémentation n'opère cette réduction que difficilement.

Le protoxide de manganèse se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc, qui, exposé à l'air, s'altère, et absorbe de l'oxigène et de l'acide carbonique; cet hydrate, desséché, ou humide se dissout dans les acides. A l'état naissant, il se dissout dans l'ammoniaque.

On le prépare en grandes masses, en calcinant un oxide quelconque de manganèse dans un creuset avec du charbon en quantité convenable et calculée. On s'en sert pour préparer les sels de protoxide de manganèse. On fait agir l'acide peu à peu, pour ne pas dissoudre tout le protoxide, et comme le protoxide joue mieux le rôle de base que les autres oxides de manganèse, on est sûr de ne dissoudre aucune trace de ceux-ci, tant qu'il reste du protoxide dans le résidu. Le protoxide de manganèse contient

1 at. manganèse	355,7	78,06
1 at. oxigène	100,0	21,94
	455,7	100,00

1628. *Deutoxide de manganèse* ou *oxide rouge*. On le nomme ainsi à cause de sa couleur. En masse, il est d'un rouge intense presque noir; très-divisé, il est rouge éclatant comme l'oxide rouge de fer. Il est inaltérable par la chaleur et le grillage. Les acides puissans le dissolvent complètement, lorsqu'ils sont concentrés; étendus, ils le dissolvent à chaud. Les acides végétaux l'attaquent à l'aide de la chaleur comme les précédens. Il est formé de

3 at. manganèse	1067,1	72,75
4 at. oxigène	400,0	27,25
	1467,1	100,00

On peut le regarder comme étant formé de 1 atome de protoxide et 2 de deutoxide, ou bien de 2 protoxide et 1 de peroxide.

Quand on calcine fortement un oxide de manganèse, on obtient l'oxide rouge. L'acide nitrique, en l'attaquant, forme du nitrate de protoxide et du peroxide qui reste.

Le deutoxide de manganèse naturel est connu sous le nom d'*haussmanite*. Sa forme fondamentale est une pyramide à quatre faces, isocèle. Ce minéral n'a pas un éclat tout-à-fait métallique. Sa couleur est d'un noir brun; celle de sa poussière d'un brun châtaigne. Sa densité égale 4,722. Voici l'analyse de ce minéral qui se rencontre dans la formation de porphire d'Ilefeld.

	Turner.
Deutoxide de manganèse.	98,3
Eau.	0,4
Baryte.	0,1
Silice	0,3
	99,1

1629. *Sesquioxide de manganèse.* Il est brun-noirâtre; sa poussière est sans éclat; il est permanent à la température ordinaire, et se décompose au rouge; il perd de l'oxigène, et se réduit en oxide rouge L'acide nitrique peu concentré l'attaque faiblement, même à chaud; concentré, il laisse du peroxide et forme du nitrate de protoxide. Les acides forts produisent des sels de protoxide avec dégagement d'oxigène. L'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de chlore, et forme du protochlorure. L'acide sulfureux le dissout à froid sans dégagement de gaz; il se forme un sulfate et un hyposulfate. Les acides végétaux le décomposent avec formation d'acide carbonique. La même réaction s'opère avec les acides minéraux, quand on ajoute de la gomme ou du sucre. Il contient

2 at. manganèse	711,5	70,34
3 at. oxigène	300,0	29,66
	1011,5	100,00

Le sesquioxide de manganèse forme plusieurs hydrates; celui que l'on prépare artificiellement est en poudre noire brunâtre; il se décompose avant la chaleur rouge, perd son eau, et laisse du sesquioxide sec et pur; il se com-

porte avec les acides comme le sesquioxide sec; mais il est plus facilement attaqué. Quand on traite cet hydrate ou même l'oxide sec par le chlore, il se forme du chlorure et de l'hydrate de peroxide insoluble.

Il est difficile d'obtenir l'hydrate de sesquioxide pur; pour le préparer, on fait passer un courant de chlore à travers de l'eau tenant en suspension du carbonate de protoxide de manganèse. Il se forme du protochlorure et de l'hydrate de sesquioxide. Il faut agiter continuellement et laisser un excès de carbonate. On lave, et on sépare le carbonate de protoxide en excès, par l'acide nitrique très-étendu; on lave le résidu, et on le dessèche à une faible chaleur.

L'hydrate de sesquioxide de manganèse naturel a été décrit, sous le nom de *manganite*. Cet hydrate cristallise en prismes à quatre ou huit pans; les cristaux sont souvent hémitropes. Ce minéral possède l'éclat métallique. Il est de couleur noir brunâtre; sa densité égale 4,312; il raye le spath fluor. Il contient

	Vauquelin.	Berthier.	Klaproth.	Turner.		
Sesquioxide de manganèse.	82	81,7	92,75	89,9	1 at.	1011
Eau	5	7,8	7,00	10,1	2 at.	112
			99,75	100,0		1123
Carbonate de chaux	7	0,0				
Silice	6	5,0				
Peroxide de fer	0	5,5				
	100	100,0				

On rencontre cet hydrate à Laveline dans les Vosges; il s'y trouve à l'état amorphe. On ne peut s'en servir pour la préparation de l'oxigène; il n'en fournit presque pas. Mais les verriers peuvent en tirer parti, ainsi que les fabricans de chlore. C'est cette variété qu'ont analysée MM. Vauquelin et Berthier. Klaproth a examiné une variété en très-beaux cristaux qui se trouve à Ilefeld près du Harz. C'est la plus pure.

Il existe un autre hydrate naturel de sesquioxide de

manganèse. Cet hydrate tenu en suspension dans l'eau, se présente quelquefois sous la forme d'une bouillie. Celle-ci suinte des fissures des roches entamées dans les travaux des mines. C'est sans doute ce liquide qui, absorbé par attraction capillaire, pénètre dans les roches qu'il rencontre et dépose le manganèse dans leurs fissures de manière à produire tous ces dessins en arborisations qu'on rencontre si souvent dans les calcaires, les marnes, etc. Cette liqueur abandonnée à l'air s'y dessèche et laisse pour résidu l'hydrate de manganèse en poudre noire et très-fine. Klaproth a examiné le résidu provenant d'un suintement des mines du Harz. Il y a trouvé

Sesquioxide de manganèse.	68,0	= 22,5 oxigène.
Peroxide de fer.	6,5	
Eau.	17,5	= 15,0 id.
Charbon	1,0	
Baryte	1,0	
Silice.	8,0	
	102,0	

1630. *Peroxide de manganèse.* Le peroxide de manganèse pur se rencontre dans la nature en masses cristallines ou en aiguilles prismatiques, douées de l'éclat métallique à un haut degré. Il est noir et sa poussière aussi. Il est facilement décomposé par la chaleur rouge et se transforme en sesquioxide. Au rouge blanc, il est amené à l'état de deutoxide. Il est ramené par le charbon à l'état de protoxide. Le chlore est sans action sur lui ; les acides faibles en ont peu. Les acides végétaux le décomposent à l'aide de la chaleur. L'acide hydrochlorique le décompose avec dégagement de chlore; il se produit du protochlorure de manganèse. L'acide nitrique faible est sans action sur lui; très-concentré et bouillant, il forme un peu de nitrate de protoxide, et dégage de l'oxigène, mais son action est très- faible. Les acides sulfurique, phosphorique très-concentrés, le décomposent entièrement, avec déga-

gement d'oxigène et il reste pour résidu des sels de protoxide.

Le peroxide de manganèse contient

1 at. manganèse	355,7	64,01
2 at. oxigène	200,0	35,99
	555,7	100,00

L'hydrate de peroxide est décomposé par les acides énergiques étendus, et forme avec eux des sels de protoxide. L'acide sulfureux le dissout à froid. Il se forme un sulfate et un hyposulfate de protoxide. L'hydrate de peroxide se prépare comme celui de deutoxide; avec cette différence, qu'on doit faire passer un grand excès de chlore qui transforme l'hydrate de deutoxide en hydrate de peroxide. On peut encore préparer l'hydrate de peroxide, en faisant bouillir de l'acide nitrique sur l'oxide rouge. Ces deux hydrates n'ont pas la même composition. Voici leur analyse, d'après M. Berthier.

	Par le chlore.	Par l'acide nitrique.
Deutoxide . .	77	84,0
Oxigène	11	11,5
Eau.	12	4,5
	100	100,0

Voici l'analyse de quelques variétés de peroxide de manganèse naturel.

	Crettnich (1)	Timor (1)	Calvéron (1)	Moravie (2)	(3)
Peroxide de manganèse.	93,8	84,0	72,7	99,25	97,8
Peroxide de fer	1,0	2,0	1,0	0,00	0,0
Oxide de cuivre. . . .	trace	trace	trace	0,00	0,0
Carbonate de chaux . .	0,0	9,0	24,0	0,00	0,0
Silice	4,0	4,0	1,2	0,00	0,5
Baryte.	0,0	0,0	0,0	00,0	0,5
Eau.	1,2	1,0	1,1	0,50	1,1
	100,0	100,0	100,0	99,75	99,9

(1) M. Berthier. (2) Klaproth. (3) M. Turner.

1631. *Manganèse baritique.* On trouve assez souvent dans les oxides de manganèse des traces de barite qui avaient déjà été signalées par Schéele. Mais certaines variétés, ainsi que Vauquelin l'a constaté pour celle de romanêche, en présentent de grandes quantités. Voici l'analyse de quelques minérais de ce genre.

	Périgueux.	Romanêche. Compacte.	Terreux.	Romanêche.
Deutoxide de manganèse.	64,1	68,8	70,3	71,0
Oxigène.	7,5	7,1	6,7	7,2
Eau.	7,0	5,0	4,6	4,1
Barite.	4,6	16,0	12,8	16,7
Peroxide de fer	6,8	1,5	0,0	0,0
Silice	10,0	2,6	5,6	0,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Cette variété nommée *psilomélane*, contient à l'état de mélange de l'argile, de l'hydrate de fer, de l'hydrate de sesquioxide de manganèse et du peroxide de manganèse. Il est donc fort difficile de se faire une idée juste de l'état dans lequel la barite s'y trouve. Voici quelques observations de M. Berthier sur le minérai de romanêche.

La chaleur en dégage de l'eau et de l'oxigène. Mais le manganèse est ramené plus difficilement à l'état de deutoxide, que lorsqu'il est exempt de barite. Le charbon le ramène à l'état de protoxide; la barite se trouve alors transformée en barite caustique et en carbonate de barite.

La potasse, le carbonate de potasse en dissolutions concentrées et bouillantes sont sans action sur lui. L'acide nitrique concentré et froid ne l'attaque pas; bouillant, il en dissout un peu avec dégagement d'oxigène. Le protoxide de manganèse qui se forme et la barite dissoute se trouvent dans la liqueur en quantités proportionnelles à celles que le minérai contient. Le minérai calciné se laisse attaquer, au contraire, facilement par cet acide à froid. Mais alors la barite seule est dissoute et le deutoxide

de manganèse se dépose. L'acide acétique enlève une portion de la barite du minérai calciné. L'eau elle-même en dissout quelque peu. Le minérai calciné avec du charbon, se dissout tout entier dans les acides et cède à l'eau une grande quantité de barite.

Il est fort singulier que dans la calcination de ce minéral, il ne se forme pas du manganésiate de barite; car toutes les conditions sont réunies, puisqu'on a un oxide de manganèse, de la barite et de l'oxigène.

M. Berthier pense que ce minéral consiste en un mélange de sesquioxide hydraté avec un composé de peroxide et de barite. Cette supposition rend compte, en effet, de ses principales propriétés.

Acides du manganèse.

1632. Schéele a fait voir depuis long-temps, que si on chauffe au rouge un oxide quelconque de manganèse avec un alcali hydraté, au contact de l'air, il se forme un composé particulier que l'on a reconnu pour un manganésate alcalin. La substance que l'on obtient ainsi est d'un vert foncé; elle est soluble dans l'eau. Sa dissolution, à mesure qu'on l'étend d'eau, passe du vert au bleu, puis au rouge, en prenant une foule de nuances. Quand on traite cette dissolution par un acide, elle présente les mêmes phénomènes. On ramène la liqueur du rouge au vert, en y ajoutant un alcali.

On peut obtenir la combinaison rouge, à l'état cristallin. On fond, dans un creuset d'argent, de la potasse caustique et du peroxide de manganèse à parties égales; on délaye la matière dans l'eau, qui prend une couleur rouge pourprée et on décante rapidement; on concentre la dissolution dans une cornue, et quand il commence à se former un petit dépôt, on abandonne la liqueur, qui cristallise en aiguilles rouges par transmission, et vert cantharide par réflexion. Ces cristaux sont solubles et colorent beaucoup d'eau. Chauffés, ils se décomposent et forment

un caméléon vert qui se dissout dans l'eau en laissant un résidu de peroxide.

Les corps avides d'oxigène décomposent les caméléons. L'acide hydrochlorique les décompose facilement, ainsi que tous les hydracides en général.

La soude donne des manganésates semblables à ceux de potasse, mais qui ne peuvent cristalliser. La baryte et la strontiane peuvent former des manganésates verdâtres, mais insolubles. Les bases très-énergiques peuvent seules déterminer la formation de l'acide manganésique; la chaux paraît dépourvue de cette propriété (1).

(1) M. Mitscherlich a reconnu récemment qu'il existe deux acides distincts dans les caméléons; un acide manganésique qui est vert et un acide permanganésique qui est rouge. Il admet que le premier correspond à l'acide sulfurique et le second à l'acide perchlorique. Ils seraient donc composés de

	Acide vert.		Acide rouge.	
Manganèse	53,55	1 at.	49,7	2 at.
Oxigène	46,45	3 at.	50,3	7 at.
	100,00		100,0	

Ce célèbre chimiste n'ayant pas encore publié ses expériences, il serait prématuré de chercher à expliquer les propriétés des caméléons, par la composition de leurs acides. Je me bornerai donc aux principales.

L'acide rouge est assez stable; l'acide vert l'est peu. Il en résulte que, si l'on verse un acide dans un sel vert, l'acide vert mis en liberté se partage en acide rouge et en protoxide de manganèse qui s'unit à l'acide employé. De même, en vertu d'une loi générale, on peut expliquer l'action de l'eau. Il me semble que l'eau tend à décomposer tous les sels et qu'elle n'exerce ici que son action ordinaire. Quand on étend un caméléon vert de beaucoup d'eau, il passe au rouge, parce que son acide devient libre et se transforme sans doute en protoxide et acide manganésique. Si les alcalis font repasser le caméléon rouge au vert, c'est vraisemblablement en y portant des matières organiques, car il faut de très-grandes quantités d'alcali pour produire cet effet. D'ailleurs, si on alterne deux ou trois fois sur la même liqueur l'action d'un acide et celle d'une base, tout disparaît bientôt et l'on n'a plus qu'un sel de protoxide.

L'acide vert n'a pu être isolé.

L'acide rouge est d'un pourpre intense. La lumière et la chaleur le décomposent, d'autant plus aisément que ses dissolutions sont plus faibles;

1633. *Protochlorure de manganèse.* Le protochlorure de manganèse est blanc-rosé; il cristallise bien. Il est très-soluble et déliquescent. Il est aussi très-soluble dans l'alcool. Soumis à l'action du feu, il perd son eau, et il reste du protochlorure pur. Sous l'influence de l'air et de l'eau, il est décomposé par la chaleur en oxide rouge. Il contient

1 at. manganèse	355,7	44,2
2 at. chlore	442,6	55,8
	798,3	100,0

1634. *Perchlorure de manganèse.* Il existe un chlorure correspondant à l'acide manganésique. Quand on mêle du manganésate rouge de potasse avec de l'acide sulfurique concentré, le sel se dissout à l'aide d'une légère chaleur et la liqueur prend une couleur olive foncée. Si l'on fait tomber dans la liqueur tiède des fragmens de sel marin fondu, ce perchlorure se forme en vapeurs de couleur cuivreuse très-intense. Il est liquide et très-volatil; il se décompose, au contact de l'eau, en acide manganésique qui rougit la liqueur et en acide hydrochlorique. On ne peut pas concentrer cette dissolution, car bientôt les deux acides réagissent et forment du chlore et du protochlorure.

on peut faire bouillir sans les altérer, ses dissolutions concentrées, tandis qu'une liqueur faible se décolore déjà vers 50°. A 100°, cet acide perd son eau et son oxigène, et laisse du peroxide de manganèse. Tous les corps simples, excepté l'oxigène, le chlore, l'azote, l'or et les métaux du platine s'oxident à froid à ses dépens. Tous les composés oxidables en font autant. Les matières organiques le détruisent subitement. Le papier, par exemple, réagit si vite, qu'il faut se garder de filtrer la liqueur.

On peut se procurer l'acide rouge, en évaporant le perfluorure de manganèse qui se prépare comme le perchlorure. Cet acide paraît volatil; il exhale une odeur particulière et se montre en vapeurs pourpres, quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur un manganésate rouge.

Sels de manganèse.

1635. Les sels de protoxide de manganèse sont incolores lorsqu'ils sont purs ; mais ordinairement, ils ont une légère teinte rose, qui provient de la présence d'un peu de sel de peroxide. L'acide hydrosulfurique ne trouble pas leur dissolution ; les hydrosulfates en précipitent un sulfure hydraté couleur de chair. Les carbonates y forment un précipité blanc grenu ; il faut faire bouillir pour que la précipitation soit complète. L'ammoniaque précipite la moitié de la base des sels neutres et forme un sel double soluble avec le restant du sel ; il ne précipite pas les sels suffisamment acides. Le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en blanc pur ; l'acide gallique et l'acide tartrique ne les troublent pas. Les oxalates les précipitent en blanc grenu ; les succinates et les benzoates n'y forment aucun précipité.

Les sels de peroxide sont toujours mêlés de sels de protoxide ; on ne les a pas obtenus cristallisés ; ils sont rouges en dissolution, peu permanens, et facilement décomposés par les corps avides d'oxigène. En général, ils se comportent comme l'acide manganésique. Aussi, regarde-t-on le sulfate rouge de manganèse, comme un réactif propre à faire connaître les corps capables de se combiner à l'oxigène. Il se décolore et passe à l'état de sulfate de protoxide, quand on le met en contact avec eux.

1636. *Sulfate de protoxide de manganèse.* Il cristallise avec une légère couleur rose ; il est soluble dans l'eau, mais non dans l'alcool. On peut le chauffer assez fortement sans le décomposer ; on l'obtient alors anhydre. A une très-haute température, il dégage du gaz sulfureux. Il est réduit par le charbon, et forme du protosulfure. On l'obtient, en traitant le protoxide par l'acide sulfurique. Il renferme

1 at. protoxide. .	47,63
1 at. Acide	52,37
	100,00

1637. *Nitrate de protoxide de manganèse.* Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est déliquescent : il cristallise en aiguilles. Desséché avec précaution, on l'obtient privé d'eau ; si on chauffe trop il brunit ; et à une plus haute température, il se décompose en partie, et forme du peroxide. Si on continue à élever la température, on obtient du tritoxide, et enfin de l'oxide rouge.

1638. *Silicate de sesquioxide.* Ce silicate se rencontre dans la nature ; l'état d'oxidation du manganèse permet d'en faire usage pour la préparation du chlore. On le retire de St-Marcel en Piémont. C'est un minéral compacte, d'un noir un peu grisâtre, doué de l'éclat métallique. Il est mêlé avec une substance pierreuse qui paraît être du felspath. Il ne perd rien au feu et ne peut donc pas servir à la préparation de l'oxigène, mais il se dissout dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de chlore et dépôt de silice en gelée. Il est composé de

	Berzélius.	Berthier.
Silice.	15,17	26,2
Sesquioxide de manganèse.	75,80	65,0
Alumine.	2,80	3,0
Peroxide de fer	4,14	1,2
Chaux.	0,00	1,4
Magnésie.	0,00	1,4
	97,91	98,2

C'est un silicate tribasique ou quadribasique de sesquioxide de manganèse.

1639. *Bisilicate de protoxide de manganèse.* C'est un minéral d'une belle couleur rouge rose, qui se trouve à Longbanshyttan en Suède. Il est en masse amorphe, opaque, à cassure lamelleuse. Il raye le verre et fait feu au briquet. Sa densité est égale à 3,54. Au chalumeau, il donne un bouton brun rougeâtre.

Il contient d'après M. Berzélius.

Protoxide de manganèse.	52,6
Silice.	39,6
Oxide de fer.	4,6
Chaux	1,5
Eau	2,7
	101,0

On trouve à Pesillo en Piémont, un minérai compacte, noir grisâtre, sans éclat métallique; il contient un silicate de protoxide de manganèse mêlé avec du peroxide de manganèse. Cette matière peut servir à la préparation de l'oxigène; elle en fournit six ou sept centièmes de son poids. Elle peut servir aussi à la préparation du chlore. Dans toutes ces opérations, le silicate de protoxide est plus nuisible qu'utile; c'est le peroxide seul qui agit d'une manière efficace. Voici la composition de ce minérai d'après M. Berthier.

Peroxide de manganèse.	55,6
Protoxide de manganèse.	32,9
Peroxide de fer.	2,8
Silice.	6,8
Oxide de cobalt.	0,8
	98,9

Le minérai brut renferme en outre 20 ou 30 pour 100 de calcaire magnésien, qu'on peut en séparer à l'aide d'un acide faible. Le silicate de protoxide de manganèse qui en fait partie paraît être un silicate bibasique.

Analyse des matières manganésifères.

1640. La couleur violette que le manganèse communique au borax, quand on les fond ensemble au feu d'oxidation du chalumeau; la couleur verte qu'il fournit quand on le chauffe au rouge avec la potasse caustique, sont des caractères qui permettent toujours de reconnaître la présence du manganèse.

Ce métal se dose à l'état de deutoxide. En effet, la calcination à l'air, amène tous ses oxides à cet état qui

est invariable. La calcination doit se faire dans un creuset de platine.

On sépare aisément le manganèse des métaux de la première section. En supposant qu'ils soient en dissolution dans un acide, l'hydrosulfate d'ammoniaque précipite le manganèse à l'état de sulfure hydraté et ne produit aucun effet sur les sels alcalins.

L'alumine et les oxides de manganèse se séparent au moyen de la potasse liquide et bouillante. On amène d'abord les matières à l'état d'hydrate ; la potasse dissout l'alumine et laisse les oxides de manganèse.

On a vu plus haut, que l'on trouve dans le commerce un grand nombre de variétés d'oxides de manganèse propres à la préparation du chlore. Il est presque toujours nécessaire d'en faire l'essai. Celui-ci se compose de deux parties distinctes. La première a pour objet de savoir combien la matière fournit de chlore, la seconde a pour but de reconnaître la quantité d'acide hydrochlorique qu'elle consomme, quantité qui varie par la présence du protoxide de manganèse, de l'oxide de fer et du carbonate de chaux qui se rencontrent dans les minérais. Pour faire le premier essai, on prend 3$^{gr.}$,979 du manganèse à essayer, réduit en poudre fine. On le place dans un matras et on verse par dessus 25 cm. cb. d'acide hydrochlorique exempt d'acide sulfureux. On adapte au matras un tube recourbé qui plonge dans une éprouvette contenant un demi-litre de lait de chaux. On fait bouillir doucement l'acide hydrochlorique et on reçoit le chlore dans le lait de chaux; il se forme du chlorure de chaux. L'opération est terminée, quand l'atmosphère du matras est tout-à-fait incolore et que le tube en s'échauffant indique le passage de la vapeur aqueuse pure. On enlève le ballon et on ajoute au lait de chaux la quantité d'eau convenable pour qu'il y ait un litre de dissolution. On laisse reposer la liqueur et on l'essaye par les moyens ordinaires pour déterminer le titre du chlorure de chaux qu'elle contient. Si le peroxide de

manganèse était pur, la quantité employée aurait fourni une dissolution contenant un litre de chlore. On aura donc en général $3{,}979 : 1^{l} :: x : t$. t étant la quantité en litre de chlore obtenu. $x = 3{,}979\ t$. C'est-à-dire, que si le manganèse essayé fournit $0^{l},7$ de chlore, il contient $3^{gr.},979 \times 0{,}7 = 2^{gr.},785$ de peroxide ou du moins une quantité d'*oxide utile* équivalente à celle-là.

Quant on veut savoir quelle est la quantité d'acide hydrochlorique dépensée, on fait une seconde opération. Mais alors on employe un acide hydrochlorique titré et on recueille les produits gazeux dans l'eau pure. La réaction terminée, on mêle le résidu et l'eau qui a reçu les gaz et l'on essaye la liqueur pour savoir combien il y reste encore d'acide libre.

On essaye l'acide au moyen du marbre. On prend 30 ou 40 grammes d'acide que l'on étend de 100 gr. d'eau, et on le met en contact avec un morceau de marbre pesant 25 ou 30 gr. en laissant la réaction s'opérer à froid. Quand la liqueur est neutre, on lave le morceau de marbre, on le sèche et on le pèse.

On opère de la même manière, quand il s'agit de déterminer l'excès d'acide qui reste après l'action du manganèse sur l'acide hydrochlorique.

On sait ainsi, combien l'acide employé contient d'acide réel; combien le résidu en contient de libre, et enfin, combien il en a disparu à l'état de chlore ou par suite de la formation des chlorures de manganèse, de fer, de chaux, etc.

En général, le peroxide de manganèse consomme en tout une quantité d'acide double de celle que le chlore obtenu pourrait produire.

Le sesquioxide de manganèse exige une quantité d'acide triple de celle que pourrait former le chlore qu'on obtient.

Cette circonstance suffirait pour montrer l'utilité de l'essai indiqué; mais la présence des oxides de fer, du calcaire et du silicate de protoxide de manganèse qui absorbent de l'acide à pure perte, le rendent indispensable.

Pour comparer plusieurs manganèses, il suffit de savoir combien ils produisent de chlore et combien ils dépensent d'acide. On cherche ensuite, combien il faut de chacun d'eux, pour produire un litre de chlore et combien il faut d'acide pour le former. On a le prix d'un litre de chlore provenant de chaque matière essayée.

CHAPITRE II.

FER. — *Composés binaires ou salins de ce métal.*

1641. Nous connaissons à peine les propriétés du fer parfaitement pur. Dans son état ordinaire, et tel qu'on le prépare pour les besoins des arts, ce métal retient toujours au moins un demi-centième de carbone. Pour avoir du fer bien exempt de charbon, il faut réduire ses oxides, au moyen du gaz hydrogène. Ainsi préparé, le fer est à l'état spongieux. Ses propriétés diffèrent peu de celles du fer ordinaire; comme lui, il est gris bleuâtre, mais il est plus mou et moins fusible. Cependant, on peut le fondre dans une forge bien disposée. M. Broling s'est procuré du fer fondu très-pur, en mêlant de la limaille de bon fer du commerce avec de l'oxide de fer, et plaçant le mélange dans des creusets qu'on exposait ensuite au feu d'une bonne forge. La densité du fer ainsi préparé est de 7,8439; celle du fer ordinaire est de 7,788 au plus. La densité des meilleurs fers du commerce est de 7,700 à très-peu près. Le fer est très-magnétique à froid, mais il perd cette propriété à la chaleur blanche. Il n'entre en fusion qu'à une bonne chaleur blanche, que l'on évalue à 158 ou 175 degrés du pyromètre de Wedgewood. Il se ramollit assez pour se souder à 90 ou 95° du même pyromètre. Le fer n'est pas volatil.

1642. Le fer parfaitement pur doit toujours posséder les mêmes qualités; mais les fers du commerce varient, soit parce qu'ils contiennent plus ou moins de charbon, soit parce qu'il s'y trouve des traces de soufre ou de phosphore. En général, les métaux malléables présentent des modifi-

cations très-sensibles dans leurs propriétés physiques, par la présence de l'un de ces trois corps, même quand il y est en quantité presque inappréciable à l'analyse. Cette circonstance a conduit à établir dans les fers du commerce des divisions importantes que la pratique a consacrées, et dont quelque jour l'analyse chimique permettra de saisir les rapports.

Les fers de bonne qualité ont une texture grenue, sans aucune apparence de lames ni de facettes. Les grains présentent des pointes crochues et déliées. Chauffé au rouge blanc et forgé en petites barres, il prend une texture fibreuse ou *nerveuse*, que l'on aperçoit en entamant une barre et essayant de la rompre. La rupture met à découvert des fibres qui se sont allongées sous l'effort qu'on a exercé, et dont la longueur varie selon la qualité du fer. Quand ce métal casse net, le grain doit être examiné avec attention; en effet, la texture naturelle du fer est grenue, c'est le martelage qui la rend fibreuse. Un bon fer mal forgé pourrait donc ne pas être nerveux. Alors il faut se décider par les caractères du grain; s'il est fin et serré, le fer peut être de bonne qualité, et, dans ce cas, on lui donnera du nerf en le forgeant convenablement; mais si le grain est écailleux ou composé de petites lamelles isolées, le fer conservera probablement les caractères d'un fer cassant, quelque soin qu'on mette à le forger.

1643. La ténacité du fer a été l'objet d'un grand nombre d'expériences; mais elle s'est montrée si variable qu'il est difficile de l'exprimer en chiffres d'une manière absolue. Soumise à une forte charge, une barre de fer s'allonge, et si on augmente les poids, elle s'échauffe en un point; son diamètre diminue rapidement dans cette partie, et bientôt la rupture a lieu.

M. Tredgold admet qu'avec une charge de $12^{k},48$ par millim. carré de la section transversale, le fer s'allonge de 0,000714 de sa longueur primitive. Jusqu'à cette limite,

il n'a éprouvé aucun changement notable dans sa texture. M. Duleau conseille de s'arrêter à 6 kil. par millim. carré. Dans ces limites on peut regarder l'allongement comme proportionnel aux poids. En enlevant ceux-ci, le fer reprend ses premières dimensions.

Quand les charges deviennent plus fortes, l'allongement augmente très-rapidement, et il est de 0,18 à 0,20 au moment de la rupture. Le fer perd peu à peu la propriété de revenir à ses premières dimensions, par la suppression du poids. En discutant l'ensemble des expériences très-variées qu'on a faites à ce sujet, M. Karsten s'arrête aux résultats moyens qui suivent.

	Charge nécessaire pour la rupture.	
Fer en barres carrées de 26 millim. de côté	40 k.	par millim. carré.
Id. en barres carrées de 13 millim. de côté	50	id.
Id. en barres carrées de 6,5 milli. de côté	60 à 68	id.
Fil de fer non recuit.	89	id. maximum
Id. recuit.	44	id. id.

Pour les constructions importantes, les ingénieurs ne peuvent guère s'en rapporter aux nombres déterminés d'avance. Il est nécessaire qu'ils soumettent le fer dont ils doivent se servir à des épreuves spéciales. Dans la pratique courante, on ne peut se servir de tels moyens ; il en faut de plus rapides.

On essaie les fers, sous le rapport de la tenacité, en les frappant à faux sur le bord d'une enclume; on plie les barres en divers sens, jusqu'à ce qu'elles rompent, et l'on juge de la qualité du fer, sous ce point de vue, par le nombre des chocs qu'il a supportés avant de se rompre. Mais, outre la tenacité qu'il doit posséder à froid, le fer a besoin encore d'autres qualités essentielles pour le travail à la forge. On le juge, sous ce rapport, en le soumettant précisément aux épreuves de la pratique. Chauffé au rouge blanc, à la *chaude suante*, le fer doit être susceptible de se souder à lui-même ; il doit conserver assez de tenacité

pour qu'on puisse l'allonger sous le marteau et le contourner de diverses manières sans l'égrener, le gercer, ni le rompre.

1644. On distingue diverses qualités de fers, d'après l'ensemble de ces caractères. Lorsque le fer se laisse facilement plier sur lui-même par l'action du marteau, il prend le nom de *fer mou;* quand il résiste, on lui donne le nom de *fer dur;* on appelle *fer tenace* celui qui peut se plier plusieurs fois à chaud ou à froid sans se rompre; le *fer aigre*, le *fer cassant,* ne résistent pas à un choc brusque à froid, quoiqu'ils puissent d'ailleurs se forger souvent avec facilité; le *fer cassant à chaud* se laisse travailler au contraire à froid, mais il casse à la chaleur rouge. La combinaison de ces divers caractères peut donner des variétés infinies de fers; mais on peut presque toujours les ramener aux sept types suivans :

1° *Fer mou et tenace.* Le plus ductile de tous; il peut plier sans se gercer à froid ou à chaud. La couleur de ses filamens est d'un blanc grisâtre. Ce fer est le plus pur de tous; mais à la forge il se *brûle* quelquefois, et perd de sa qualité, c'est-à-dire qu'une partie de l'oxide formé à la surface pénètre le fer et le rend aigre. On préfère donc la qualité suivante en beaucoup de cas, parce qu'elle est plus chargée de carbone.

2° *Fer dur et tenace* ou *Fer fort.* Il se plie dans toutes les directions à froid ou à chaud, sans gerçures; mais il est moins mou que le précédent. Ses filamens sont d'un blanc argentin et ne se montrent que dans les petits échantillons. Il s'améliore à la forge, sans doute parce qu'il contient plus de carbone que le précédent; ce qui fait que l'oxide qui en pénètre le grain est réduit aux dépens de ce charbon. Ce fer devient plus doux en perdant une partie de son carbone, et ne peut devenir aigre par l'influence de l'oxide, puisque celui-ci ne peut se loger d'une manière durable dans la masse.

3° *Fer mou et aigre.* Pliant facilement à chaud, mais cassant à froid. Ses filamens sont d'un gris foncé et très-courts. Quand le fer mou et tenace a été brûlé à la forge, il prend ce caractère. Ce défaut tient probablement à l'interposition d'un peu d'oxide entre les molécules du fer.

4° *Fer dur et aigre.* Dans ceux-ci, la proportion du carbone est trop forte; c'est souvent le résultat d'un mauvais affinage. Ils se forgent mal, et cassent à froid par le choc; souvent ils se brisent à chaud.

5° *Fer mou et cassant, Fer tendre, Fer métis.* Il peut se forger à froid; on peut le plier avec quelque précaution, mais il casse sous un choc brusque. Quelques traces de phosphore suffisent pour donner cette propriété à un fer pauvre en carbone.

6° *Fer dur et cassant.* C'est un fer plus carboné que le précédent, mais, comme lui, souillé de phosphore: c'est celui que l'on connaît particulièrement sous le nom de *fer cassant à froid.* En effet, il se plie à chaud; mais à froid il casse très-aisément.

La proportion de phosphore qui peut exister dans le fer forgé est très-variable. M. Karsten, qui s'est occupé du traitement des minérais phosphoreux, en a trouvé 0,75 pour 100 dans une barre qui pouvait être pliée plusieurs fois sur elle-même. Une autre barre peu tenace en contenait 0,81. Ce fer provenait des usines de Torgelow en Poméranie. Dans le fer fabriqué à Peitz en Neumark, la proportion de phosphore variait de 0,66 à 0,84 pour 100. Dans ces deux localités on exploite du minérai des prairies très-fortement souillé de phosphate de fer.

D'après M. Karsten, quand le fer ne contient que 0,30 de phosphore pour 100, il peut être assimilé au fer de première qualité. Avec 0,50 de phosphore la tenacité est déjà diminuée; mais il en faut au moins 0,60 pour que le fer soit décidément cassant à froid.

La présence du phosphore dans le fer est toujours nui-

sible à la fabrication de l'acier, quelque petite qu'en soit la proportion.

7° *Fer dur et rouverin, Fer cassant à chaud.* C'est un fer souillé d'un peu de soufre. Il peut se plier à froid; mais il casse à la chaleur rouge. Quelquefois, ce défaut n'est pas très-prononcé et le fer peut se forger et se souder à la chaleur blanche, mais il devient cassant au rose ou au rouge cerise. Cette variété est connue sous le nom de *fer de couleur*.

D'apres M. Karsten 4 dix millièmes de soufre suffisent pour rendre le fer très-cassant à chaud. Il se brise sous le marteau quand on essaie de le forger ou de le souder.

1645. Parmi les substances qui peuvent se rencontrer dans le fer, il en est quelques-unes dont l'effet est très-marqué sur les propriétés techniques de ce métal. Le potassium et le sodium, par exemple, à la dose de 5 dix millièmes le rendent moins soudable et plus dur. Ces deux métaux se comportent en ce cas comme l'argent dont il suffit de 4 dix millièmes pour produire le même effet. Heureusement que le calcium qui pourrait se rencontrer souvent dans le fer, tandis que les métaux précédens ne s'y rencontrent presque jamais, ne possède pas cette propriété à un aussi haut degré. Un millième de calcium n'a aucune influence sur les propriétés du fer; mais 9 millièmes lui communiquent déjà de mauvaises qualités.

En mettant de côté l'influence accidentelle du soufre ou du phosphore, on voit donc que, dans les travaux ordinaires du fer, il est très-difficile de l'avoir pur. Tantôt, en effet, il retient du carbone, tantôt il s'imprègne d'oxide; et, outre ces deux accidens, qui donnent, l'un du fer dur, et l'autre du fer aigre, on peut dire que l'état du fer pur ne doit se réaliser que difficilement et d'une manière bien peu stable.

On trouve dans le tableau suivant l'analyse de divers échantillons de fer du commerce, faite par M. Gay-Lussac:

NOMS des fers et leurs origines.	Carbone sur 1,00000.	Silicium sur 1,00000.	Posphore sur 1,00000	Manganèse sur 1,00000.
Fer de Suède, 1re qualité.	0,00293	des trac.	0,00077	des trac.
Fer de Suède, 1re qualité.	0,00240	0,00025	des trac.	des trac.
Fer du Creusot.	0,00159	des trac.	0,00412	des trac.
Fer de Champagne.	0,00193	0,00412	0,00210	des trac.
Fer obtenu avec la vieille ferraille de Paris.	0,00245	0,00210	0,00160	des trac.
Fer du Berri.	0,00162	des trac.	0,00177	des trac.
Fer cassant de la Moselle.	0,00144	0,00070	0,00510	des trac.

Les résultats rapportés dans ce tableau montrent que les fers, même les plus purs, contiennent toujours une petite quantité de carbone que l'affinage ne peut détruire, et qui influe sans doute sur les propriétés physiques de ce métal. L'influence du silicium doit être analogue à celle du carbone; quant à celle du phosphore et à celle du soufre, on a déjà vu en quoi elle consiste, lorsqu'il s'en trouve dans le fer.

1646. Il existe dans la nature des combinaisons de fer très-variées et très-abondantes. Mais le fer, lui-même, à l'état libre ne s'y rencontre presque jamais. Il paraît cependant

que l'on a trouvé à Canaan, dans le Conecticut, du fer natif en filons dans un roche quarzeuse ou en lits minces dans un micaschiste. Il y en a des morceaux de demi-livre. Sa structure est cristalline et conduit à un tétraèdre oblique. Sa densité varie de 5,95 à 6,72. Il ne contient aucun métal étranger, mais il est mêlé à des lamelles de graphite, et il est associé à de l'acier natif. La faible densité de ce fer laisse quelque doute sur sa pureté.

Le fer métallique, ou plutôt des alliages de ce métal, se rencontrent dans les pierres météoriques.

Le fer donne naissance à deux oxides distincts et bien définis, le protoxide et le peroxide. Il existe en outre divers composés de ces deux oxides, qui ont été confondus long-temps sous les noms d'oxide noir, d'oxide magnétique, de deutoxide, d'éthiops martial, etc. C'est à M. Gay-Lussac que sont dues les premières notions exactes sur le nombre des oxides de fer et sur leur composition.

Protoxide de fer.

1647. Le protoxide de fer n'a jamais été isolé; c'est lui qui forme la base des sels verts de fer. On le sépare aisément, mais à l'état d'hydrate, au moyen de la potasse ou de la soude versée dans la dissolution de ces sortes de sels. Le précipité est d'un blanc sale légèrement verdâtre; quand on essaie de le priver d'eau par la chaleur, il décompose ce liquide, et se transforme en oxide noir, en dégageant du gaz hydrogène.

Le protoxide de fer est une base salifiable très-puissante; aussi prend-il naissance toutes les fois que le fer s'oxide en présence d'un acide étendu d'eau, et qu'il n'emprunte pas d'oxigène à l'acide. C'est par ce moyen qu'on en détermine la composition, car il suffit de mesurer exactement l'hydrogène dégagé par l'oxidation d'un poids connu de fer, que l'on dissout à l'aide de l'acide sulfurique faible. Il est formé de :

1 at. fer	= 339,21	ou bien	77,23
1 at. oxigène	= 100		22,77
1 at. protoxide	= 439,21		100,00

Le protoxide de fer est insoluble dans l'eau; il ne tarde pas à se convertir en oxide noir, et même en peroxide, dès qu'il a le contact de l'air. Le chlore, et probablement le brôme et l'iode, lui font éprouver une altération très-prompte, et forment à la fois du chlorite de peroxide et du perchlorure, etc. Ainsi, avec le chlore, l'hydrate de protoxide disparaît, et produit une dissolution rougeâtre. Les acides se combinent avec lui, sans l'altérer, quand ils ne peuvent céder facilement leur oxigène, et qu'on ne les emploie pas concentrés; mais l'acide nitrique, par exemple, employé dans son état ordinaire de concentration, le convertit subitement en nitrate de peroxide de fer, et il se dégage du deutoxide d'azote. La potasse et la soude sont sans action sur lui. L'ammoniaque le dissout en quantité très-notable. Quand on le précipite de ses dissolutions salines par l'ammoniaque en excès, il en reste beaucoup en dissolution, soit sous forme de sel double, soit à l'état de dissolution dans l'excès d'ammoniaque. Cet ammoniure se détruit très-promptement à l'air, parce que le fer se peroxide, mais il peut résister à l'ébullition.

Le protoxide de fer enlève l'oxigène à un grand nombre de corps. Il exerce encore beaucoup d'autres réactions curieuses, qui seront étudiées à l'occasion des sels de protoxide de fer.

Peroxide ou Sesquioxide de fer.

1648. Celui-ci se forme dans un grand nombre des opérations de la chimie; il se rencontre très-abondamment dans la nature, soit à l'état pur, soit à celui d'hydrate.

En poudre, sa couleur est rouge; mais cette couleur

varie selon la température à laquelle il a été exposé. Quand on le chauffe au rouge blanc, il devient violet, et conserve sa couleur après le refroidissement. A une température plus basse, il ne prend qu'une teinte rouge d'autant moins foncée qu'il a été moins chauffé. Cet oxide n'est nullement magnétique. Au feu de forge, il n'entre pas en fusion, mais se contracte beaucoup, et devient très-difficilement soluble dans les acides. Sa densité est égale à 5,225, d'après P. Boullay.

Le peroxide de fer est formé de

2 at. fer	= 678,43	ou bien	69,34
3 at. oxigène	= 300,00		30,66
	978,43		100,00

On détermine aisément sa composition en oxidant le fer au moyen de l'acide nitrique, et chauffant le produit au rouge, pour décomposer le nitrate.

Le peroxide de fer se place parmi les oxides indifférens; aussi les combinaisons qu'il forme avec les acides s'obtiennent-elles difficilement à l'état neutre. Il joue le rôle d'acide dans un grand nombre de cas; cependant il ne se combine ni avec la potasse ni avec la soude, et il ne se dissout point dans l'ammoniaque. Ces bases le précipitent tout entier, et pur de ses dissolutions, sous la forme de flocons jaune-orangé; il est à l'état d'hydrate. Ce dernier se redissout facilement dans les acides; mais, quand on le prive d'eau par la calcination, la solubilité de l'oxide diminue beaucoup, et quand l'oxide a été chauffé au rouge blanc, il ne peut se dissoudre, et même avec lenteur, que dans les acides très-concentrés et bouillans.

1649. Quelques oxides, et le peroxide de fer en particulier, possèdent une propriété singulière. Quand ils sont combinés avec les acides et qu'ils forment des sels solubles, les alcalis les précipitent facilement et complètement. Mais si, dans la dissolution d'un sel de peroxide de fer on ajoute

du sérum de sang, la précipitation par les alcalis ne s'opère plus. Il en est de même d'après M. Rose, si on y ajoute une solution chaude de gélatine ou d'amidon, de gomme arabique, de sucre d'amidon, de sucre de diabète, de glycérine, de mannite. Les acides tartrique, citrique, malique, mucique, quinique et pectique, produisent le même effet. En général, il paraît que les matières organiques qui ne peuvent se volatiser sans décomposition jouissent de cette propriété. Toutes celles qui sont volatiles en sont dépourvues. L'acide urique fait exception, car, quoique décomposable au feu, il n'empêche pas la précipitation du fer.

L'alumine possède cette propriété, mais il faut une plus grande quantité de matière organique pour empêcher sa précipitation.

1650. D'après M. Magnus, le peroxide de fer est réduit à l'état métallique par le gaz hydrogène, à une température qui dépasse peu celle du mercure bouillant, c'est-à-dire vers 400° environ. On savait depuis long-temps que cette réduction pouvait s'opérer à la chaleur rouge; mais on ne supposait pas qu'elle fût possible à une température aussi basse. Le fer ainsi obtenu et bien refroidi s'enflamme et s'oxide, dès qu'il a le contact de l'air, à la température ordinaire; mais il perd cette propriété quand on le plonge dans le gaz carbonique avant de le mettre en contact avec l'air. Il la reprend, si on le plonge dans le gaz hydrogène de nouveau. Il la perd également lorsqu'on le chauffe au rouge dans le gaz hydrogène, d'où il suit que l'oxide de fer, réduit à une température rouge, ne peut pas être pyrophorique. Ceci n'est vrai cependant que pour l'oxide de fer pur, car des mélanges d'alumine et d'oxide de fer peuvent donner du fer pyrophorique, même quand l'alumine s'y trouve seulement à la dose de 4 à 12 centièmes. Dans ces mélanges, l'oxide de fer seul est réduit, l'alumine n'est pas altérée; mais l'alumine, en divisant le

fer, l'empêche de s'aggréger par l'action du feu qui tend à le fondre. Le cobalt et le nickel, le cuivre même, partagent cette propriété, dont on ne peut donner encore une explication bien satisfaisante. Ce que l'on voit clairement, c'est qu'elle appartient aux métaux réductibles par l'hydrogène, peu fusibles et capables de former des oxides qu'une haute température ne décompose pas. M. Magnus admet que la combustion est déterminée par l'élévation de température, que la condensation de l'air, opérée par ces métaux comme corps poreux, ne peut manquer d'occasioner. C'est là sans doute l'une des causes du phénomène et probablement la plus efficace; mais elle ne rend pas bien compte de l'influence de l'hydrogène ni de celle du gaz carbonique.

La réduction du peroxide de fer par le gaz hydrogène offre à la fois un excellent moyen d'analyse, et le seul procédé que nous ayons pour obtenir du fer pur.

Le charbon réduit aussi très-facilement le peroxide de fer. Il suffit de la chaleur rouge cerise pour opérer la réaction. Il se dégage de l'oxide de carbone.

Le chlore agit très-rapidement sur le peroxide de fer hydraté. Il le transforme en chlorure du métal et en chlorite. Le soufre, à la chaleur rouge, le fait passer à l'état de gaz sulfureux et de sulfure de fer. Le phosphore produit dans la même circonstance un phosphure et un phosphate.

Le potassium et le sodium peuvent le réduire. Il est sans doute peu de métaux qui jouissent de cette propriété.

1651. Le peroxide de fer est très-répandu dans la nature. Il se présente sous des aspects très-variés et souvent il est tout-à-fait pur. On le trouve en cristaux rhomboëdriques, et il prend alors le nom de *fer oligiste* ou *spéculaire*. Il est d'un violet foncé, presque noir et doué de l'éclat métallique; mais il se réduit facilement en poudre et sa poussière offre la couleur rouge naturelle au peroxide

de fer ordinaire. Une variété de ce minéral, le *fer micacé*, se présente en petites écailles brillantes douées de l'état métallique. Sa poussière est rouge et les paillettes minces sont aussi rouges par transmission, et transparentes.

Le peroxide de fer prend le nom d'*hématite*, quand il est concrétionné. Il est alors rouge très-foncé ou noir. Sa cassure est matte ou rayonnée, et sa poussière rouge. Enfin le peroxide de fer se rencontre à l'état compacte ou terreux ; il est rouge, à cassure grenue ou terreuse. Ces oxides naturels sont mélangés de plusieurs substances, principalement d'argile, de carbonate de chaux et de magnésie, et presque toujours d'oxide de manganèse. Les variétés de peroxide de fer terreux sont souvent en globules, et alors on les nomme *fer en grains*. Ces grains sont formés de couches concentriques disposées autour d'un noyau de sable.

Les minérais de peroxide de fer cristallisé ou cristallin sont difficilement solubles dans les acides. Pour les analyser, on les traite par l'eau régale bouillante. Ils sont souvent mélangés de silice, de calcaire, de phosphate de chaux et de mispikel. Le sulfate de baryte les accompagne quelquefois, la pyrite rarement.

On a observé dans ces derniers temps que le peroxide natif contient souvent et peut-être toujours des traces d'ammoniaque.

Les mines les plus célèbres de fer oligiste sont celles de l'île d'Elbe, que l'on exploitait déjà du temps des Romains. En France et en Allemagne, il se trouve diverses exploitations où l'on traite du peroxide de fer. Le produit est en général un fer de bonne qualité.

La composition de ces minérais est très-variable, par cela même qu'ils sont formés de peroxide pur mécaniquement mélangé à d'autres substances. Voici quelques analyses.

	Du dép. de la Moselle (1).	Minérai d'Afriq. (1).	Bihain (2) (Luxemb.)	Framont (3).	Lavoulte (1).
Peroxide de fer. . . .	93,30	99,00	87,0	94,0	93,3
Peroxide de mangan.	0,00	0,40	2,5	2,0	0,0
Silice.	6,80	0,00	5,0	2,0	3,04
				argile	
Alumine.	2,00	0,40	2,0	0,0	
Eau.	0,15	0,15	3,5	2,0	3,03
	102,25	99,95	100,0	100,0	99,37

Hydrate de peroxide de fer

1652. On l'obtient facilement en décomposant les sels de peroxide de fer au moyen des alcalis. Il est jaune brun plus ou moins foncé, suivant l'état de concentration des liqueurs. La chaleur rouge le décompose, mais il peut résister à 100°, et au delà. Cet hydrate est très-commun. C'est le minérai qu'on exploite de préférence, en Allemagne et en France. Quelquefois il est concrétionné, mais plus souvent à l'état terreux. Sa couleur est jaune très-foncé. Il se dissout assez facilement dans les acides, lorsqu'il est à l'état terreux. Sa cassure est matte et jaune. Cet hydrate affecte souvent la forme globuleuse, et prend alors le nom de *fer limoneux*. Il est rarement pur et se présente presque toujours mêlé de substances terreuses telles que l'argile, la silice, le calcaire, etc. Il contient presque toujours de l'oxide de manganèse. On l'a aussi trouvé avec de l'hydrate d'alumine et on y a même observé du titane. Certains hydrates de fer terreux renferment du carbonate et du silicate de zinc. D'autres contiennent du phosphate de fer. Indépendamment de ces mélanges, la composition de l'hydrate naturel ne paraît pas constante. Ordinairement il contient 14 ou 15 pour cent d'eau, ce qui coïncide avec le résultat suivant.

(1) M. Berthier. — (2) M. Drappiez. — (3) M. D'Aubuisson.

2 at. peroxide de fer	= 1956,84	ou bien	85,3
6 at. eau	= 337,50		14,7
	2294,34		100,0

La plupart des hydrates naturels contiennent en effet de 12 à 14 pour cent d'eau, mais souvent aussi ils n'en fournissent que 9 ou 10, et quelquefois jusqu'à 20. On conçoit à la rigueur, l'un et l'autre de ces résultats sans qu'il soit besoin de supposer qu'il existe plusieurs hydrates. La présence de la silice qui peut être combinée à une partie de l'oxide de fer, et celle de l'eau interposée, suffisent pour en rendre compte. On peut se former une idée de la composition des hydrates naturels par les analyses suivantes.

	De Vicdessos (1). var. fibreuse.	De l'île d'Elbe var. comp. (1).	Du Bas-Rhin. var. comp. (2).	Dép. du Cher (3).	Dép. de la Moselle (3).
Peroxide de fer..	82,00	83,00	80,25	82,20	85,10
Eau.	14,00	12,00	15,00	12,20	12,20
Oxide de mangan.	2,00	trace.	0,00	3,80	0,00
Silice.	3,00	5,00	3,75	0,02	0,02
Alumine.	0,00	0,00	0,00	2,00	2,70
	101,00	100,00	99,00	100,22	100,02

La quantité d'eau s'élève rarement au dessus de 16 pour cent, mais elle s'abaisse souvent jusqu'à 9 ou 10 centièmes.

1653. L'hydrate de fer globuleux ou en grains présente une composition moins constante encore, et il est souillé de beaucoup de matières minérales diverses. En voici quelques analyses.

(1) D'Aubuisson. — (2) Vauquelin. — (3) M. Berthier.

	Du Berri (1).	Du dép. de la Corrèze (2).	Du dép. de l'Yonne (2).
Peroxide de fer.	70,00	61,00	63,7
Eau.	15,00	15,00	14,00
Oxide de manganèse. . .	0,00	0,00	0,70
Silice.	6,00	12,00	6,40
Alumine.	7,00	12,50	3,10
Carbonate de chaux. . .	0,00	0,00	7,00
Phosphate de chaux. . .	0,00	0,00	5,10
	98,00	100,50	100,00

M. Alex. Brongniart a fait voir qu'il existe deux variétés de fer en grains bien distinctes par les circonstances géologiques de leur formation. L'une de ces variétés est l'*hydrate oolithique*. Il est en grains souvent luisans, dont la grosseur ne dépasse pas celle d'un grain de millet. On le trouve en lit dans les parties moyenne et inférieure du calcaire jurassique. Il est par conséquent recouvert d'un grand nombre de couches du même terrain. Il est souvent accompagné de bélemnites, ammonites, térébratules et autres coquilles marines qu'on trouve dans l'argile ferrugineuse interposée dans le calcaire et qui renferme le minérai. Il donne rarement et difficilement du fer de bonne qualité, ce que M. Brongniart croit pouvoir attribuer à l'influence des phosphates provenant des coquilles marines qu'il contient.

La seconde variété est l'*hydrate pisolithique*. Il est en grains, souvent sphéroïdaux et luisans; mais ces grains sont plus gros que ceux du précédent. Ils sont au moins de la grosseur d'un pois, souvent aussi gros que le poing ou même la tête. Les grains de grosse taille sont tuberculeux. Ce minérai est superficiel; il est tout au plus recouvert par de la terre végétale ou des alluvions moder-

(1) D'Aubuisson. — (2) M. Berthier.

nes. M. Brongniart le considère comme un dépôt contemporain aux brèches osseuses et qui s'est introduit, comme elles, dans les cavités, cavernes ou fissures des couches supérieures du calcaire jurassique. Ce minérai ne contient point de coquilles, mais on y a observé, quoique rarement, des ossemens de mammifères. Il donne en général de très-bon fer, ce que M. Brongniart attribue à l'absence des phosphates.

Pour discuter ce point de vue, il faudrait des analyses faites avec soin sur des échantillons bien choisis. Ce serait un travail intéressant à la fois pour la métallurgie et l'histoire naturelle.

1654. Les minéralogistes reconnaissent un assez grand nombre de variétés d'hydrate de fer. Sans vouloir énumérer ici toutes celles qui ne sont caractérisées que par des apparences extérieures, nous nous bornerons à signaler encore la variété connue sous le nom de *fer hydraté terreux*. Elle doit son aspect terreux à la présence d'une forte proportion de sable ou d'argile. C'est à cette variété qu'appartiennent le *fer limoneux*, le *fer des tourbières*, le *fer des prairies*. Ce sont les dépôts de fer hydraté les plus récens et généralement aussi les plus mauvais à exploiter. Ils renferment beaucoup de phosphates et fournissent une fonte très-phosphurée. Ce minérai est en masses tuberculeuses qui sont placées à la surface du sol, à peine au dessous du gazon. Il renferme fréquemment des débris de végétaux et de coquilles. M. Karsten, qui a fait de ces minérais une étude approfondie, les regarde comme étant formés d'hydrate de peroxide de fer, de peroxide de manganèse libre, de silice libre ou combinée, de sous-phosphate de peroxide de fer et d'oxide intermédiaire de fer, qui s'y rencontrent toujours en proportions variées. On y trouve en outre du sable, de l'argile, des carbonates de chaux et de magnésie, du bitume et même du fer chrômé. Voici quelques analyses de cette variété de minérais de fer.

	De New-mark (1).	De Smaland (Suède) (2).	De Schleswig (3).	De Munsterberg (1).	De Casel (1)
Peroxide de fer. .	67,50	62,56	62,92	51,92	55,65
Protoxide de fer. .	0,00	0,00	0,00	7,50	2,80
Oxide de mangan.	1,50	2,60	4,18	3,20	1,25
Acide phosphoriq. .	8 00	0,68	3,44	3,91	2,50
Silice.	0,00	20,40	8,12	3,89	7,15
Magnésie.	0,00	5,80	0,00	0,00	0,00
Carbonate de chaux	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60
Alumine.	0,00	0,00	4,60	0,00	0,00
Bitume.	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
Eau.	23,00	7,50	18,40	29,10	17,60
Sable.	0,00	0,00	0,00	1,00	11,35
	100,00	99,54	101,66	100,62	100,00

Le caractère dominant du fer limoneux est toujours déterminé par la forte proportion de fer hydraté qu'il renferme. Le fer à l'état de deutoxide doit provenir de la réaction des substances organiques. Sa quantité est très-variable. La proportion d'eau est assez constante; elle varie de 17 à 21 pour cent. Les matières mélangées paraissent varier selon les localités.

M. Pfaff a trouvé à Schleswig deux variétés de fer limoneux fort remarquables. Elles ne contiendraient que du protoxide de fer combiné ou mêlé à des substances terreuses avec un peu d'eau hygrométrique, mais sans eau combinée. Ce résultat a besoin d'être confirmé.

Ocres.

1655. Les ocres sont toujours du peroxide de fer ou de l'hydrate de peroxide de fer mêlé très-intimement avec une assez grande quantité d'argile ou de marne. L'*ocre rouge* contient du peroxide de fer, l'*ocre jaune* contient de l'hy-

(1) Karsten. — (2) Morell. — (3) Pfaff.

drate de peroxide de fer pur, l'*ocre brune* renferme ce même hydrate et en outre de l'hydrate de manganèse. On lui donne le nom de terre d'ombre.

Ocre rouge. La *sanguine* ou *crayon rouge* offre un exemple de la première variété. On la trouve au milieu de schistes argileux. Elle a elle-même une structure schisteuse. Elle est compacte, à cassure terne, et laisse sur le papier des traces vives et durables. On taille la sanguine pour en faire des crayons; mais il s'y rencontre souvent des défauts. Pour les éviter on fait aujourd'hui des crayons artificiels qui se rapprochent plus ou moins de ceux de sanguine naturelle. Ainsi, M. Lomet a proposé de laver la sanguine par décantation, pour en séparer tous les grains grossiers. Les parties ténues étant réunies et déposées, on mêle la pâte qu'elles forment avec de l'eau gommée. On évapore le tout, à consistance convenable, on en moule des crayons que l'on fait sécher à l'ombre; on rend ces crayons plus onctueux en ajoutant un peu de savon à la pâte, mais alors les traits se lissent quelquefois.

Voici les dosages essayés :

Sanguine.		Gomme arabique.		
1000	—	31	—	crayons très-tendres, propres cependant aux grands dessins.
1000	—	36	—	id. moelleux, un peu tendres; excellens pour les grands dessins.
1000	—	42	—	id. doux et solides; pour l'usage habituel.
1000	—	47	—	id. un peu fermes; pour les objets délicats.
1000	—	52	—	id. très-fermes; pour finir les petits détails.
1000	—	57	—	id. durs; on ne peut les employer qu'avec difficulté.
		Colle de poisson.		
1000	—	62	—	id. excellens. On ne peut pas en faire avec d'autres proportions.

On peut remplacer la sanguine par des oxides de fer artificiels.

M. Conté est parvenu au même résultat d'une autre manière. Il se procurait de l'argile bien lavée par décantation et il y ajoutait la quantité convenable d'oxide de fer. Le mélange soumis à une cuisson modérée donne des crayons plus ou moins fermes, à volonté.

L'ocre rouge ne se trouve pas souvent dans la nature. On la prépare ordinairement au moyen de la calcination de l'ocre jaune. On la désigne alors sous le nom de *rouge de Prusse*. On l'emploie pour la peinture à l'huile ou à la colle, pour mettre les carreaux d'appartement en couleur, etc.

Ocre jaune. C'est en général un mélange d'argile et de peroxide de fer hydraté. Mais il serait possible que l'hydrate des ocres jaunes fût différent de celui des minérais de fer bruns. En effet, dans la seule variété d'ocre jaune exempte de tout mélange terreux que l'on ait rencontrée, Proust a trouvé des proportions d'oxide et d'eau particulières. C'est l'ocre jaune d'Artana qui est composée de

Peroxide de fer	78,57
Eau	21,43
	100,00

C'est exactement pour 1 atome d'oxide de fer, 4 atomes d'eau, c'est-à-dire 1 atome d'eau de plus que dans l'hydrate ordinaire. Il se peut que l'ocre jaune constitue un hydrate distinct. Je suis même porté à le croire. Mais il n'en est pas moins vrai que cet hydrate n'est jamais pur dans l'ocre du commerce, comme il paraît l'être dans l'ocre d'Artana. Il y est en général mêlé d'argile comme le prouvent les analyses suivantes. Ce mélange rend tout calcul impossible.

	Ocré de Pourrain (1).	Ocre de Pourrain calcinée (2).	Ocre de Bitry calcinée (2).
Peroxide de fer.	12,4	20,0	3,0
Argile.	80,0	74,0	94,0
Eau.	7,6	0,0	0,0
Chaux.	0,0	5,0	3,0
	100,0	99,0	100,0

L'ocre de Bitry renfermerait bien peu d'oxide de fer, si cette analyse est exacte. On exploite en France de l'ocre jaune à Vierzon, dans le Berri; à Taunay, en Brie; à Bitry, dans le département de la Nièvre; à Moragne, près Bourges; à Pourrain, près d'Auxerre; à Alais, département du Gard, etc.

Cette exploitation est très-facile. L'ocre est retirée de son gite, on la délaye dans l'eau, on décante et on laisse reposer. La décantation sépare tous les grains grossiers. Par le repos qui se fait dans des fosses, on obtient l'ocre en pâte. On sèche celle-ci, et après l'avoir pulvérisée, on la livre au commerce.

Si l'on veut faire de l'ocre rouge, on chauffe, dans un four à réverbère, l'ocre jaune lavée préalablement jusqu'à ce qu'elle ait pris la teinte rouge désirée.

M. Brard a fait connaître une ocre qui se trouve à Combal en Savoie. C'est un produit très-différent des ocres ordinaires et que sa belle couleur jaune peut rendre utile dans les pays voisins. Voici son analyse qui a été faite par M. Laugier.

(1) M. Berthier. — (2) Mérat Guillot.

Silice.	44
Alumine.	20
Peroxide de fer . . .	19
Oxide de plomb. . .	3
Chaux.	2
Oxide de cuivre. . .	1,5
Magnésie	1
Eau.	7
	97,5

La présence des oxides de plomb et de cuivre ne peut être sans influence sur la couleur de cette ocre.

1656. *Terre d'ombre*. La terre d'ombre employée en peinture est ordinairement un hydrate de fer mêlé d'hydrate de manganèse. On a souvent désigné sous le même nom des lignites terreux ; mais, dans ceux-ci, la matière colorante est de l'ulmine.

Klaproth a donné l'analyse d'une terre d'ombre de l'île de Chypre, dont les caractères étaient identiques avec ceux de la terre d'ombre de Turquie, que l'on emploie en peinture. Il y a trouvé :

Peroxide de fer. . . .	48
Peroxide de manganèse	20
Silice.	13
Alumine.	5
Eau.	14
	100

La terre d'ombre est donc un hydrate de fer bruni par la présence de l'hydrate de manganèse. Sa densité est de 2 environ. Elle se délite facilement dans l'eau, et elle happe à la langue. Cette substance est toujours en masse ; elle est tendre, fragile, et tache fortement. On s'en sert pour produire des couleurs brunes sur la porcelaine.

La *terre de Sienne* est probablement un produit analogue à la terre d'ombre, mais moins chargé d'oxide de

manganèse. On l'extrait aux environs de Sienne et on l'emploie dans la peinture à l'huile. Calcinée, sa teinte, qui est d'un jaune brun, se fonce et devient d'un brun rougeâtre. Elle porte alors le nom de *terre de Sienne brûlée.*

Deutoxide de fer.

1657. On désigne sous ce nom divers composés d'oxide rouge et de protoxide de fer. Ce sont des oxides salins qui se ressemblent tellement que l'analyse seule peut les distinguer. Ils sont tous fusibles, noirs à l'état sec, bleu verdâtre à l'état d'hydrate et magnétiques. De là les noms d'*oxide noir*, d'*oxide magnétique* sous lesquels on les a désignés. Il règne encore quelque incertitude sur leur nombre. Nous allons les distinguer par les circonstances de leur formation.

1658. *Oxide des battitures.* Dans les forges, pour étirer le fer en barre ou pour le réduire en feuilles, on est obligé de chauffer ce métal au rouge blanc. Les masses ayant le contact de l'air se recouvrent d'une croûte d'oxide qui se détache par le choc du marteau; ce sont les *battitures.* La croûte qui les forme a ordinairement un ou deux millimètres d'épaisseur; elles sont d'un noir luisant, d'un éclat demi-métallique. Leur structure est cristalline, à lames entrecroisées. Il paraît qu'on en rencontre quelquefois en cristaux octaédriques réguliers.

L'oxide des battitures est très-magnétique; sa densité est de 5,48; sa poussière est noire grisâtre, sans éclat. Bien que cet oxide soit évidemment fondu au moment où il se forme, il est difficile de le faire entrer en fusion de nouveau. Cela tient sans doute à ce qu'il exige une très-haute température pour fondre, et que celle-ci se développe par l'acte même de la combustion du fer. L'oxide des battitures se produit toutes les fois que le fer se trouve à la chaleur blanche en contact avec un oxide plus avancé, ainsi que toutes les fois qu'on oxide incomplètement une

masse de fer à une très-haute température. C'est ce qui arrive même dans les expériences de la combustion du fer dans le gaz oxigène pur. Ces deux résultats montrent que l'oxide des battitures est le moins oxigéné des oxides de fer, qui peuvent exister à l'état isolé. Aussi, quand on essaie de faire éprouver aux battitures une désoxidation partielle, passent-elles toujours à l'état métallique, sans qu'il y ait du protoxide formé. On voit d'après cela que l'oxide des battitures n'est pur qu'autant qu'il s'est formé en présence d'un excès de fer. Aussi trouve-t-on dans les battitures deux couches qu'il faut séparer. La couche extérieure contient 27 pour cent d'oxigène, et la couche intérieure 25 pour cent. Il est probable que la dernière a une composition constante et l'autre une composition variable avec la durée du contact de l'air qui lui fournit l'oxigène.

Avec les acides sulfurique et hydrochlorique, l'oxide des battitures donne naissance à des sels de protoxide et de peroxide de fer. M. Berthier a toujours retiré de 100 parties de battitures 34 ou 36 de peroxide de fer.

D'après cela, l'oxide des battitures est formé de :

4 at. protoxide de fer	64,2	ou bien	6 at. fer	74,5
1 at. peroxide de fer	35,8		7 at. oxigène	25,5
	100,0			100,0

On peut difficilement analyser ces oxides composés, si on ne sépare pas les oxides dont ils sont formés comme l'a fait M. Berthier. En effet, en admettant que les battitures contiennent 75 de fer et 25 d'oxigène, nombres qui se confondent pour ainsi dire avec les précédens, on trouve 6 atomes de protoxide et 1 atome de peroxide.

Tel est le résultat obtenu par M. Mosander, qui s'est aussi occupé de leur analyse. Il y a trouvé 75,25 de fer et 24,75 d'oxigène; nombres qui représentent, suivant lui, les résultats suivans :

Protoxide de fer	72,56	ou bien	6 at. protoxide	72,92
Peroxide de fer	26,41		1 at. peroxide	27,08
Silice	1,03			100,00
	100,00			

Mais il est évident que la méthode analytique employée par M. Mosander mérite peu de confiance. Elle consiste à désoxider les battitures par l'hydrogène. La plus petite erreur change tous les rapports.

Outre l'oxide particulier qui les constitue, les battitures renferment quelquefois du silicate de protoxide de fer, quelquefois aussi du fer métallique. Dans le premier cas, elles laissent de la silice en gelée quand on les dissout par un acide; dans le second, elles produisent du gaz hydrogène pendant leur dissolution.

1659. *Oxide de la décomposition de l'eau.* Lorsqu'on soumet le fer à la chaleur rouge, à l'influence d'un courant de vapeur d'eau, il se produit un oxide particulier, et il se dégage du gaz hydrogène. L'oxide ainsi formé est d'un noir brillant avec l'éclat métallique. Il est très-magnétique; sa texture est cristalline; sa densité est égale à 5,400. Traité par les acides, il se dissout et forme des sels de protoxide et de peroxide de fer : c'est donc un composé de ces deux oxides. Ce composé paraît toujours identique; car M. Gay-Lussac y a rencontré constamment de 37 à 38 d'oxigène pour 100 de fer. Cependant, s'il est certain que, par la décomposition de l'eau, le fer ne donne jamais ni protoxide pur ni peroxide pur, il serait possible qu'il pût fournir diverses combinaisons de ces deux oxides. On n'a pas encore soumis à l'expérience cette question, qui n'est pas sans intérêt. Les oxides composés du fer inférieurs, l'oxide des battitures, par exemple, soumis à l'action de la vapeur d'eau, devraient la décomposer, si, comme on l'a supposé, l'oxidation du fer a dans cette circonstance une

limite fixe. Dans le cas contraire, on trouverait d'autant moins d'oxigène dans l'oxide produit par le fer et l'eau que la température aurait été plus élevée pendant sa production.

Quoi qu'il en soit, M. Gay-Lussac y a trouvé à deux époques différentes, mais probablement dans les mêmes circonstances de température :

Fer	72,46	ou bien	3 at. fer	71,68
Oxigène	27,54		4 at. oxigène	28,32
	100,00			100,00

ce qui coïncide avec un composé de protoxide et de peroxide de fer, unis atome à atome.

1660. *Oxide naturel, Fer oxidulé.* Ordinairement le fer oxidulé des minéralogistes est identique avec l'oxide précédent. C'est ce que M. Gay-Lussac a fait voir dès longtemps, et ce que les recherches postérieures de M. Berzélius ont confirmé. Le nom de fer oxidulé n'est donc point exact; mais il est consacré par l'usage.

Le fer oxidulé possède l'éclat métallique, quand il n'est pas mêlé de corps étrangers. Les gros cristaux le présentent rarement, parce qu'ils sont presque toujours enveloppés de lames de talc. Leur densité varie de 4,3 à 5,0; mais cela tient aux impuretés qui l'affaiblissent. Elle doit être de 5,4. Les cristaux sont des octaèdres réguliers, ou le dodécaèdre rhomboïdal qui en dérive.

Le fer oxidulé est très-magnétique. Les *aimans naturels* ne sont autre chose que des masses compactes de fer oxidulé qui ont acquis un magnétisme durable en raison de leur long séjour dans le sein de la terre, et par l'influence du magnétisme terrestre.

Le fer oxidulé appartient aux terrains primitifs, et il s'y trouve, soit en filons puissans, soit en couches, soit même formant des montagnes tout entières, comme celles

de Taberg en Suède. Son exploitation donne le fer le plus estimé.

Descostils a découvert la présence du titane dans cette variété, qui en renferme quelquefois 3 ou 4 centièmes. Mais le titane n'y est pas essentiel; ce métal s'y trouve à l'état de fer titané et ce composé y existe comme mélange mécanique. En traitant le fer oxidulé par l'acide hydrochlorique, les deux oxides de fer se dissolvent et le fer titané se dépose tout entier.

Le fer oxidulé contient quelquefois aussi du fer oligiste cristallisé et mêlé intimement dans les lamelles de ses propres cristaux. L'acide hydrochlorique le laisse aussi sans altération.

Voici, d'après M. Karsten, quelques analyses de fer oxidulé :

	De Danemora.	Du Tyrol.	De Gellivara, en Laponie.	D'Arendahl, en Norwége.
Peroxide de fer. .	69,95	67,56	69,40	68,03
Protoxide de fer. .	29,53	28,66	28,25	29,25
Gangue	0,15	0,00	0,00	2,45
Fer titané.	0,25	3,31	0,00	0,00
Fer oligiste. . . .	0,00	0,00	1,85	0,00
	99,88	99,53	99,50	99,73

La Suède, la Norwége, la Russie exploitent ce minérai en grande quantité. Il fournit du fer excellent. On le grille toujours pour le débarrasser d'un peu de sulfure de fer ou de mispickel qu'il contient, quoique ces matières ne s'y trouvent qu'en très-petite proportion. La présence du titane le rend très-réfractaire. Sa fusibilité varie du reste beaucoup selon la nature de sa gangue.

1661. *Ethiops martial.* C'est encore un oxide composé de fer que les pharmaciens désignent sous ce nom; mais la composition de celui-ci n'est pas connue. Il est probable qu'il est à l'état d'hydrate.

Pour le préparer, on prend 5 à 6 kilogrammes de li-

maille de fer bien nette, que l'on met en pâte avec de l'eau. On remue de temps en temps le mélange, qui ne tarde pas à s'échauffer, et qui exhale d'abondantes vapeurs aqueuses. On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Au bout de quatre ou cinq jours, l'oxidation est très-avancée. On délaie alors la matière dans l'eau, et on entraîne par décantation l'oxide qui s'est formé. La limaille non attaquée étant séparée de l'oxide, on recommence sur elle l'opération précédente. L'oxide doit être recueilli sur un filtre; et quand celui-ci est égoutté, on le met à la presse, et on fait sécher l'oxide.

La théorie de cette opération est assez compliquée et présente quelque incertitude. Le fer pur est sans action sur l'eau pure à la température ordinaire; mais il s'empare de l'oxigène de l'air dissous dans l'eau, et se transforme d'abord en peroxide. Ce dernier constitue avec le métal un élément de la pile, qui opère la décomposition de l'eau. Une nouvelle portion du fer s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'eau; et l'hydrogène de l'eau, se portant sur le peroxide, le ramène à l'état d'oxide noir. La décomposition de l'eau devient évidente quand il s'est produit une quantité un peu considérable d'oxide par l'action de l'air; alors, en effet, la température s'élève, et il se dégage de l'hydrogène en assez grande quantité. On conçoit que l'effet électrique, dû au contact de l'oxide formé par l'air et du métal restant, peut être obtenu par tout autre procédé avec le même résultat. En effet, quand on met de la limaille de fer sur le mercure avec un peu d'eau, celle-ci est décomposée, et il y a dégagement d'hydrogène. Ici, le mercure et le fer forment l'élément de la pile.

On explique très-bien aussi, par les résultats précédens, ce qui arrive dans une cloche contenant de l'air que l'on renverse sur une terrine contenant de l'eau et du fer. Quoique ce métal n'ait point le contact direct de l'air, il ne tarde pas à s'oxider, et l'air finit par se dépouiller

d'oxigène. Il est évident que, dans ce cas, l'oxigène de l'air est repris par l'eau à mesure que celle-ci cède au fer celui qu'elle tenait en dissolution.

Cette manière d'envisager les phénomènes a été contestée dans ces derniers temps. On a prétendu que la décomposition de l'eau n'avait lieu qu'en raison de l'influence du gaz carbonique dissous dans ce liquide. S'il en est ainsi, ce que je ne crois pas, la théorie précédente devrait être modifiée.

Les phénomènes qui se passent pendant la production de l'éthiops martial expliquent un fait très-singulier qui a, dans ces derniers temps, attiré l'attention des chimistes: c'est la présence de l'ammoniaque dans la rouille formée à la surface des morceaux de fer exposés à l'air. La rouille se produit toujours, en raison de la présence d'une gouttelette d'eau à la surface du fer. Celle-ci cède l'oxigène qu'elle a dissous, en reprend à l'air de nouveau, et ainsi de suite; de telle manière que la tache de rouille se forme d'abord aux dépens de l'air. Bientôt le fer et la rouille déterminent la décomposition de l'eau; l'oxigène de celle-ci se porte sur le fer et l'oxide, de manière que la tache de rouille s'étend comme un point de gangrène. L'hydrogène naissant s'unit, en partie du moins, à l'azote de l'air, et produit l'ammoniaque observée dans la rouille. Dans la formation de l'éthiops martial, il se produit aussi de petites quantités d'ammoniaque, ainsi que l'a constaté Austin.

Quand on examine des taches de rouille formées à la surface d'instrumens de fer ou d'acier, la présence de l'*ammoniaque* ou son dégagement par la distillation ne suffisent donc point pour démontrer qu'elles ont été produites par du sang ou d'autres liqueurs de nature animale. Il faut avoir recours à des méthodes analytiques plus directes.

Il serait curieux d'analyser l'éthiops martial pour savoir à quelle limite s'arrête l'oxidation du fer à la température

ordinaire, sous l'influence de l'hydrogène naissant : peut-être est-elle particulière.

Analyse d'un mélange de protoxide et de peroxide de fer.

1662. C'est une opération délicate et qui se présente souvent dans les recherches sur les composés de fer. A mesure que la métallurgie se perfectionne, on sent de plus en plus le besoin d'une bonne méthode pour opérer la séparation des deux oxides de fer. Je regarde comme mauvais les procédés qui consistent à suroxider ou à réduire le mélange et à conclure du résultat le rapport des deux oxides par le calcul.

On peut aisément suroxider le mélange par l'eau régale et précipiter par l'ammoniaque pour avoir du peroxide pur. L'augmentation de poids donnera l'oxigène absorbé par le protoxide et par conséquent la quantité de celui-ci. Mais comme 878 de protoxide ne donnent que 978 de peroxide, il s'ensuit qu'une erreur d'une unité sur l'augmentation de poids donne une erreur de 9 unités sur la quantité de protoxide. Cette méthode est donc tout-à-fait vicieuse, quoique en usage dans l'analyse des minéraux.

De même, il est facile de réduire le mélange par l'hydrogène, de manière à le ramener à l'état métallique. La perte donne l'oxigène. On trouve ensuite par le calcul les quantités de protoxide et de peroxide qui correspondent aux proportions trouvées d'oxigène et de fer. Les causes d'erreur sont du même ordre que dans le procédé qui précède et doivent faire rejeter cette méthode que M. Mosander a appliquée à l'analyse des battitures.

M. Henri Rose emploie le procédé suivant qui est très-rigoureux. On introduit la substance à analyser dans un grand flacon bouché à l'émeril. La substance, si elle est attaquable facilement, peut être introduite en petits mor-

ceaux ; autrement on la pulvérise. Ensuite on chasse l'air du flacon en y introduisant de l'acide carbonique qu'on fait arriver par un tube plongeant jusqu'au fond du flacon. Lorsqu'on juge que celui-ci est plein de gaz, on y verse rapidement l'acide hydrochlorique nécessaire pour la dissolution. On bouche le flacon à l'émeril ; on le renverse et on en plonge le goulot dans l'eau pour le mettre à l'abri de toute action de l'air extérieur. Après la dissolution, on ouvre le flacon et on y introduit de suite de l'eau qu'on a saturée à l'instant même d'hydrogène sulfuré. Il faut que cette dissolution d'hydrogène sulfuré soit parfaitement claire, autrement il faudrait la filtrer rapidement. On ferme aussitôt le flacon et on en plonge de nouveau le goulot dans l'eau. Le liquide devient laiteux. Au bout de quelques jours le soufre est déposé. Il n'y a pas de dépôt de soufre quand le minérai ne renferme pas de peroxide, mais seulement du protoxide. Le soufre étant déposé, on décante et on ressemble promptement le soufre sur un petit *filtre pesé* ; on lave pendant la filtration. Il faut autant que possible empêcher le contact de l'air pour que l'excès d'hydrogène sulfuré ne précipite pas de soufre. On sèche le filtre à une douce chaleur, on le pèse ; puis on le brûle pour voir si le soufre est pur. S'il y a des matières non dissoutes, ces matières se retrouveront après la combustion du soufre. Le poids du soufre fait facilement connaître la quantité d'oxigène du peroxide de fer qui s'est combinée avec l'hydrogène de l'acide hydrosulfurique pour former de l'eau pendant que le peroxide de fer a été transformé en protoxide. En triplant cette quantité on a la quantité réelle d'oxigène appartenant au peroxide de fer.

Il faut employer un excès d'hydrogène sulfuré ; en ouvrant le flacon on doit encore en sentir l'odeur.

Pour trouver la proportion de protoxide on agit comme précédemment ; mais au lieu d'hydrogène sulfuré, on introduit dans le flacon du chlorure double d'or et de po-

tassium, et on bouche. L'or est réduit s'il y a du protoxide; dans le cas contraire il ne le serait pas. Après quelques jours on recueille l'or sur un filtre, on le chauffe au rouge et on le pèse. On en déduit facilement la quantité d'oxigène employée pour transformer le protoxide en peroxide. Cette méthode est bonne quand il y a avec le fer des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. Elle sert d'ailleurs de vérification pour la précédente.

On peut faire usage encore d'un procédé très-exact fondé sur la transformation que le chlore fait éprouver subitement aux sels de protoxide de fer ou au chlorure qui leur correspond. On dissout la matière dans l'acide hydrochlorique, on étend d'eau et on partage la liqueur en deux portions égales. La première, traitée par le nitrate d'argent, fait connaître la quantité de chlore qui se trouve dans la dissolution. On fait passer dans la seconde un courant de chlore bien purifié d'acide hydrochlorique par son passage au travers d'un flacon rempli de chlorure de chaux. Quand il y a excès de chlore dans la liqueur, on la porte à l'ébullition pour se débarrasser du chlore excédent, et on précipite par le nitrate d'argent. Le chlorure d'argent obtenu en sus de la quantité précédente, représente le chlore qui a servi à transformer le protochlorure en perchlorure. La sensibilité de ce procédé est telle que 439 parties de protoxide qui ne prendraient que 50 parties d'oxigène pour se peroxider, donneront naissance à 996 parties de chlorure d'argent.

Avec un peu d'habitude, on peut réussir par un moyen fort simple. Le peroxide de fer étant une base bien plus faible que le protoxide, il se précipite le premier quand on verse un carbonate alcalin goutte à goutte dans la dissolution acide.

Protochlorure de fer.

1663. Pour obtenir ce composé, à l'état sec, il faut décomposer l'acide hydrochlorique liquide par le fer, à l'aide d'une chaleur douce; il se dégage de l'hydrogène, et on obtient une dissolution verte de protochlorure de fer. Celle-ci évaporée, à l'abri du contact de l'air et chauffée au rouge, laisse pour résidu le composé sec. Ce composé est fusible, mais peu volatil. Il se sublime pourtant en paillettes blanches, quand on le chauffe au rouge dans une cornue de grès. Quand il a été fondu, il cristallise en lames par le refroidissement. Il est alors de couleur grise et possède l'éclat métallique. L'oxigène le décompose au dessous du rouge et le transforme en chlore et peroxide de fer. Au rouge sombre, la vapeur d'eau le décompose également, mais alors on obtient de l'acide hydrochlorique, de l'hydrogène, et le fer passe à l'état d'oxide noir. L'air humide produit à la fois ces deux sortes de réactions et donne du chlore, de l'acide hydrochlorique et du peroxide de fer.

Le protochlorure de fer est très-soluble dans l'eau qu'il colore en vert pâle; sa dissolution, évaporée convenablement, fournit des cristaux en tables d'un vert émeraude. Ils contiennent de l'eau de cristallisation. L'alcool dissout aussi le protochlorure de fer. Le deutoxide d'azote est absorbé par la dissolution aqueuse de ce corps, comme par celle du protosulfate de fer. L'air, le chlore, l'acide nitrique agissent de la même manière sur l'une et sur l'autre.

Le protochlorure de fer est composé de

1 at. fer	339	43,5	100
2 at. chlore	442	56,5	
1 at. chlorure sec	781	63,4	100
8 at. eau	450	36,6	
1 at. chlorure cristallisé	1231		

Le protochlorure de fer joue le rôle de base avec les chlorures, brômures, iodures et fluorures acides.

Perchlorure de fer.

1664. On l'obtient facilement en faisant arriver du chlore sec en excès sur du fil de fer chauffé à 400° environ. Le fer devient aussitôt incandescent, et il se forme du perchlorure en abondance qui se volatilise immédiatement. Sa vapeur, d'un jaune brun foncé, va se condenser sur les parties froides du tube; elle y cristallise en lamelles ou paillettes d'un violet foncé, douées de l'éclat métallique. Le perchlorure de fer est donc très-volatil. Mis en contact avec l'eau, il s'y dissout de suite en dégageant beaucoup de chaleur. Exposé à l'air, il tombe promptement en déliquescence. Sa dissolution reproduit peu de perchlorure par l'évaporation; il se forme de l'acide hydrochlorique et du peroxide qui se séparent bien au dessous de la chaleur rouge. D'où l'on voit, qu'à l'aide d'une température convenable, le perchlorure de fer doit décomposer l'eau, comme le protochlorure. L'oxigène décompose le perchlorure de fer et le transforme en peroxide; le chlore est mis en liberté.

Le perchlorure de fer dissous est un réactif dont les chimistes font souvent usage. On l'obtient facilement en dissolvant l'hydrate de peroxide de fer dans l'acide hydrochlorique. C'est lui qui se forme également quand on traite le fer par l'eau régale. Les dissolutions de perchlorure de fer ont toujours une forte réaction acide. Quand on y ajoute une base alcaline en quantité insuffisante pour les décomposer complètement, il s'en précipite un composé de peroxide et de perchlorure de fer qui n'a pas été examiné. Il se forme en outre un chlorure double de fer et du métal alcalin; celui-ci reste en dissolution et la liqueur prend une forte teinte brune. Le perchlorure de

fer se combine avec les chlorures basiques et forme un sel volatil avec l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Le perchlorure de fer se compose de

1 at. fer	339	33,65
3 at. chlore	663	66,35
1 at. perchlorure	1002	100,00

Le perchlorure de fer se forme très-fréquemment dans l'analyse des composés de fer; enfin il fait partie de quelques composés ferrugineux que l'on emploie en médecine ou en teinture.

Le perchlorure de fer joue le rôle d'acide avec les chlorure basiques. Il doit être facile de produire des chlorures composés de perchlorure et de protochlorure de fer.

Brômures de fer.

1665. Le protobrômure de fer se produit très-facilement, soit par la voie sèche, soit par la voie humide. Cependant le fer et le brôme secs réagissent faiblement l'un sur l'autre, si on opère à froid. Mais, quand on fait arriver sur du fer chauffé au rouge de la vapeur de brôme, il se forme du protobrômure qui apparaît en belles paillettes d'un jaune d'or disséminées dans la masse du fer ou attachées aux parois du tube. Par l'intermède de l'eau et à l'aide d'une douce chaleur, le brôme attaque rapidement le fer, et il se forme une dissolution de protobrômure de fer. Le protobrômure obtenu par voie humide étant chauffé, perd son eau, fond imparfaitement, se décompose en partie et se sublime en partie. Il est formé de

1 at. fer	339	25,75
2 at. brôme	978	74,25
1 at. protobrômure	1317	100,00

M. Berthemot et M. Henry fils, qui ont examiné ce

brômure, n'ont pas produit le perbrômure de fer pur. Celui-ci se formerait sans doute en traitant l'hydrate de peroxide de fer par l'acide hydrobrômique liquide.

Il paraît que le *perbrômure de fer* est d'une couleur rouge de brique, qu'il est déliquescent, soluble dans l'alcool et décomposable par la chaleur quand il est humide. Ces propriétés coïncident avec celles du perchlorure de fer ainsi que l'on pouvait s'y attendre. Le protobrômure de fer doit jouer le rôle de base, et le perbrômure le rôle d'acide.

Iodures de fer.

1666. On forme très-facilement le proto-iodure de fer, en mettant le fer en limaille, en contact avec de l'eau et de l'iode. L'eau se colore en vert clair. Pour que la réaction soit complète, il faut chauffer le mélange. En mettant un excès de fer, on évite la formation du periodure de fer. La liqueur filtrée, pour séparer le fer en excès, puis évaporée à pellicule, cristallise par le refroidissement. Les cristaux sont lamelleux et de couleur verte. C'est l'iodure de fer avec de l'eau de cristallisation. Celui-ci perd son eau à une douce chaleur et laisse un résidu brun foncé d'iodure pur. Ce composé est fusible à la chaleur rouge. Il est formé de

1 at. fer	339	17,8
2 at. iode	1566	82,2
	1905	100,0

On obtient le periodure de fer dissous en traitant par l'acide hydriodique liquide, l'hydrate de peroxide de fer. Ce composé doit avoir des propriétés analogues à celles du perchlorure de fer. On obtient un composé de periodure et de peroxide de fer en versant dans la dissolution de periodure une quantité de potasse insuffisante pour en opérer la décomposition totale. Il se précipite une poudre

d'un jaune brun qui est l'iodure d'oxide. C'est sans doute le même composé ou du moins un composé analogue qui se forme quand on abandonne à l'air une dissolution de proto-iodure de fer. Il s'y produit un dépôt jaune brun, et la liqueur se charge d'acide hydriodique ioduré.

Le proto-iodure de fer joue le rôle de base. Il s'unit à l'iodure rouge de mercure et forme un composé cristallisable. Le periodure de fer doit faire fonction d'acide avec les iodures basiques.

Fluorure de fer.

1667. M. Berzélius a préparé le protofluorure en traitant le fer par l'acide hydrofluorique à une douce chaleur. Il se dégage de l'hydrogène, et le protofluorure se précipite peu à peu en petites tables carrées de couleur blanche. Ce composé est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans un excès d'acide. Il se transforme sans doute alors en hydrofluate de fluorure. A l'air, le protofluorure se décompose et le fer se transforme, en pratie au moins, en peroxide qui se dépose. Chauffé au contact de l'air la décomposition est plus rapide. Il reste du peroxide.

Le perfluorure qui s'obtient en traitant l'hydrate de peroxide par l'acide hydrofluorique est un composé remarquable en ce qu'il fournit une dissolution incolore. Celle-ci évaporée donne de menus cristaux d'un rouge de chair tendre, peu solubles, mais entièrement solubles dans l'eau. L'ammoniaque, même en excès, ne décompose pas entièrement le perfluorure de fer; il en précipite un composé de perfluorure et de peroxide qui est insoluble et d'un jaune foncé. Desséchée, cette matière ressemble à de l'ocre jaune.

Sulfures de fer.

1668. Le fer et le soufre peuvent se combiner en toutes

proportions, ou du moins le fer peut se mêler intimement avec le sulfure de fer dans des rapports si variés, que l'on peut obtenir des masses homogènes à l'œil, depuis le bisulfure de fer pur jusqu'au fer qui ne contient que des traces de soufre à peine appréciables à l'analyse. A l'aide d'une fusion ménagée, le bisulfure de fer lui-même peut se dissoudre dans le soufre, et quoique la chaleur soit capable de les séparer, il est certain que le soufre est retenu dans la masse par une force qui rend nécessaire, pour opérer la séparation, l'emploi d'une chaleur bien supérieure à celle qui fait entrer le soufre en ébullition.

Parmi tous ces mélanges indéfinis, il est malaisé de poser des limites certaines. Aussi a-t-on admis un assez grand nombre de composés de soufre et de fer dont quelques-uns au moins peuvent paraître douteux. On a distingué, en effet, cinq combinaisons simples de soufre et de fer outre les combinaisons qui peuvent s'effectuer entre ces sulfures eux-mêmes.

1669. *Sulfure octobasique de fer.* M. Arfwedson a préparé ce sulfure en soumettant le sous-sulfate de protoxide de fer hydraté à l'action du gaz hydrogène. A l'aide d'une chaleur rouge ce sel est décomposé; il s'en dégage de l'eau et du gaz sulfureux; il reste une poudre d'un gris noir qui prend par le frottement un éclat métallique en conservant sa couleur grisâtre. Ce sulfure se dissout aisément dans les acides étendus d'eau et fournit ainsi un mélange gazeux formé de sept volumes d'hydrogène et d'un volume d'hydrogène sulfuré. D'où il suit que ce sulfure est composé de

8 at. fer	= 2717	ou bien	93,1
1 at. soufre	= 201		6,9
	2918		100,0

1670. *Sulfure de fer bibasique.* D'après M. Arfwedson, c'est en décomposant le sulfate de protoxide de

fer au moyen de l'hydrogène que l'on peut l'obtenir. Seulement, il faut avoir soin de dessécher le sel avant de le soumettre à l'action de ce gaz. Il se dégage encore de l'eau et du gaz sulfureux et il reste une poudre semblable pour l'aspect à la précédente. Mais celle-ci, en se dissolvant dans les acides faibles, donne naissance à un mélange gazeux formé de un volume d'hydrogène pour un d'hydrogène sulfuré. D'où il suit qu'elle est composée de

2 at. fer	= 678	ou bien	77,13
1 at. soufre	= 201		22,87
	879		100,00

Les sulfures de fer octo et bibasique peuvent décomposer à chaud le gaz hydrogène sulfuré. Ils se transforment ainsi en sulfure de fer semblable au sulfure magnétique de la nature.

1671. *Sulfure de fer.* C'est le composé de fer et de soufre atome à atome que les chimistes emploient souvent pour se procurer le gaz hydrogène sulfuré. Il est formé de

1 at. fer	= 339	ou bien	62,77
1 at. soufre	= 201		37,23
	540		100,00

Ce sulfure est bien plus fusible que le fer. Sa cassure est lamelleuse, d'un jaune bronze avec un faible éclat métallique. L'air sec est sans action sur lui à la température ordinaire; mais à l'aide d'une chaleur modérée, il le transforme en sulfate neutre de protoxide de fer. Une chaleur plus forte avec le contact de l'air le ferait passer à l'état de gaz sulfureux et de peroxide de fer. L'hydrogène est sans action sur lui, mais l'hydrogène sulfuré le transforme en sulfure magnétique naturel. Les acides faibles le dissolvent sans résidu, en produisant du gaz hydrogène sulfuré pur. L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent en

formant des sels de fer et mettant une partie du soufre à nu, tandis que l'autre se transforme en acide sulfurique. Si ces acides sont faibles, il se dégage en outre un peu d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de fer peut se combiner au protoxide de fer. Ce composé s'obtient en chauffant au rouge un mélange convenablement dosé de fer métallique, de soufre et d'oxide de fer. Le sulfure de fer s'unit aussi aux sulfures alcalins et aux autres sulfures métalliques. M. Berthier, qui a étudié ces sulfures doubles, conseille l'emploi du sulfure de fer et de calcium pour la préparation du gaz hydrogène sulfuré.

On obtient le sulfure de fer pur en réduisant, au moyen du charbon, du sulfate de protoxide de fer desséché. C'est ce produit qui tend à se former aussi toutes les fois qu'on met en présence le soufre et le fer à une température élevée. Mais comme le sulfure de fer peut dissoudre du fer et qu'il peut retenir une plus forte proportion de soufre, ce n'est pas aisément que l'on obtient le produit pur par ce procédé. Pour y parvenir, on place du soufre dans un creuset avec des lames minces de fer et on chauffe. Le fer s'unit au soufre à la chaleur rouge avec un grand dégagement de chaleur. On pousse le feu jusqu'à parfaite distillation du soufre excédant, et après le refroidissement on ploie les lames de fer pour faire tomber en écailles tout le sulfure formé. Le fer en excès ayant conservé sa ductilité se reconnaît à ce caractère et se sépare très-aisément du sulfure. Si on avait trop chauffé, ce fer se serait dissous dans le sulfure et celui-ci serait impur.

Quand on veut préparer ce sulfure pour les besoins des laboratoires, on fait un mélange à parties égales de fer en limaille fine et de soufre, et on le projette par portions dans un creuset rougi. La combinaison faite, on lui fait éprouver un bon coup de feu. Le sulfure ainsi formé n'est pas toujours pur et retient souvent du sesquisulfure en combinaison avec le sulfure neutre.

On peut se procurer assez facilement le sulfure en chauffant un mélange atome à atome de bisulfure de fer et de fer métallique.

Quand le fer est chauffé au rouge presque blanc et qu'on le touche avec un bâton de soufre, il entre de suite en fusion par la production subite du sulfure de fer. On peut tirer partie de cette propriété pour percer rapidement et même avec une précision assez grande des barres ou des lames de fer; mais le fer devient rouverain. La combinaison du soufre et du fer s'effectue toujours avec un vif dégagement de chaleur. Elle s'opère très-bien entre le fer en fils et le soufre en vapeur chauffé au rouge. Pour s'en assurer, on chauffe le bout d'un canon de fusil au rouge rose et on laisse tomber des morceaux de soufre dans la partie échauffée. Si l'on ferme ensuite l'extrémité ouverte, le soufre en vapeur s'échappe par la lumière, et en plaçant du fil de fer dans le jet, il brûle presque aussi vivement que dans le gaz oxigène; il se produit du sulfure de fer.

1672. Le sulfure neutre de fer peut s'obtenir à l'état d'hydrate. On le prépare aisément sous cette forme, en décomposant un sel de protoxide de fer au moyen d'une dissolution de quelque monosulfure alcalin. Le précipité est noir. Il peut être lavé tant que l'eau de lavage contient quelque sel en dissolution; mais quand l'eau passe pure, elle en dissout des traces et se colore en vert.

L'hydrate de sulfure de fer ainsi préparé est facilement altérable à l'air. Le fer s'oxide et le soufre devient libre. En opérant sur de grandes masses, la chaleur produite par cette réaction serait suffisante pour porter la matière jusqu'à la chaleur rouge.

En effet, c'est par un produit analogue que Lémery croyait pouvoir imiter les effets des volcans. De là le nom de *volcan de Lemery*, sous lequel cette substance est encore connue. On l'obtient en mêlant 60 parties de limaille de fer et 40 de soufre, mettant le mélange en pâte

avec un peu d'eau et l'exposant à une douce chaleur dans un ballon. En été, il n'est même pas nécessaire de chauffer, la combinaison pouvant s'opérer d'elle-même au bout de quelques heures. Le fer, le soufre et l'eau s'unissent dans cette expérience avec un grand dégagement de chaleur. L'excès d'eau se vaporise vivement et il se développe en même temps quelques traces d'hydrogène ou d'hydrogène sulfuré. Ces gaz ne parviennent pas de la décomposition de l'eau, mais bien du soufre qui en renferme toujours.

Le sulfure hydraté ainsi produit étant mis à l'abri du contact de l'air, en bouchant le ballon dès que le dégagement des vapeurs est terminé, possède la propriété de s'enflammer subitement à l'air, même quand il est complètement refroidi. La masse s'échauffe et devient incandescente, dès qu'on permet à l'air de rentrer dans le ballon, ou mieux quand on étale la matière à l'air en couches d'un pouce ou deux d'épaisseur. La combustion qui s'établit transforme le sulfure en sulfate. Une portion du soufre passe cependant à l'état de gaz sulfureux.

C'est la formation de ce sulfure hydraté et sa combustion qui avaient offert à Lémery une image des effets volcaniques. Un mélange de quelques livres de soufre et de fer convenablement humecté étant placé dans un trou et recouvert de terre bien battue, il se produit au bout de quelques heures une espèce d'éruption occasionée par l'abondant dégagement de vapeur d'eau qui accompagne la formation du sulfure. En même temps, le sulfure se trouve projeté dans l'air et s'y enflamme. Mais bien que cette expérience reproduise les effets mécaniques et l'élévation de température qui caractérisent les volcans, elle est bien éloignée d'en offrir les phénomènes chimiques.

L'inflammation si facile du sulfure de fer explique divers phénomènes naturels d'un grand intérêt. Ainsi, certaines pyrites résistent très-bien à l'action de l'air; d'autres

au contraire y entrent très-promptement en efflorescence, se gonflent, se délitent et se convertissent en sulfate de protoxide de fer. Les pyrites radiées éprouvent cet effet, même dans de l'air qui est loin d'être saturé d'humidité. On attribue ce phénomène à la présence du sulfure de fer interposé dans le bisulfure qui constitue les pyrites.

C'est encore à la présence de ce même sulfure de fer qu'on a recours pour expliquer l'inflammation spontanée des houilles. On connaît beaucoup de houillières qui se sont embrasées de manière à rendre leur exploitation impossible. On sait aussi qu'il arrive souvent que des tas de houille prennent feu à l'air sans cause apparente. Tout porte à croire que ces phénomènes sont dus à la réaction de l'air sur du sulfure de fer interposé dans la houille.

Sesquisulfure de fer.

1673. Le sesquisulfure de fer correspondant à l'oxide rouge peut s'obtenir d'après M. Berzélius, en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré sur du peroxide ou sur de l'hydrate de peroxide chauffé à une température qui ne dépasse pas 100°. Ce sulfure conserve la forme de l'oxide employé. Il est d'un vert tirant un peu sur le jaune et prend de l'éclat par le frottement. Par la chaleur, il se transforme en sulfure magnétique, en dégageant du soufre. Les acides lui font éprouver une action particulière. Il se forme des sels de protoxide avec dégagement d'hydrogène sulfuré. En même temps, il se sépare du bisulfure de fer qui se précipite et que les acides n'attaquent pas. Il est formé de

2 at. fer	678	52,9
3 at. soufre	602	47,1
	1280	100,00

Quoique ce sulfure corresponde aux sels de peroxide de fer, il n'est pas facile de le préparer par voie humide. En

effet, quand on verse goutte à goutte un monosulfure alcalin dans une dissolution de perchlorure de fer, par exemple, il se dépose un précipité noir qui paraît homogène et qui doit consister en sesquisulfure. Mais si on essaie de le laver et de le dessécher, l'air oxide le fer, met le soufre à nu, et la combinaison se trouve entièrement altérée.

Quand on verse au contraire la dissolution de fer goutte à goutte dans le monosulfure alcalin, il se dépose du soufre, et la dissolution de fer est ramenée à un état correspondant au protoxide de fer. En continuant l'expérience, on obtient du protosulfure qui se mêle au soufre déjà déposé.

Ce sont des difficultés du même genre qui empêchent la formation des sulfures de fer correspondans aux polysulfures alcalins. Nous ne connaissons en effet ni trisulfure, ni quadrisulfure, ni quintisulfure de fer, mais seulement un bisulfure.

Bisulfure de fer.

1674. Les chimistes ont été long-temps privés de tout moyen propre à former le bisulfure de fer. Aujourd'hui on en connaît plusieurs qui permettent de reproduire cette combinaison. On vient de voir, en effet, qu'elle est un des produits de l'action des acides sur le sesquisulfure de fer; M. Berzélius se l'est procurée encore par un autre procédé. Pour cela, il fait passer du gaz hydrogène sulfuré sur le peroxide de fer ou son hydrate naturels ou artificiels, chauffés à une température intermédiaire entre 100° et la chaleur rouge. D'abord l'action est vive; il se dégage de l'eau, du gaz sulfureux et de l'hydrogène pur. A la fin il ne se dégage que du gaz hydrogène sulfuré mêlé d'hydrogène. Il se forme donc en premier lieu du sulfure de fer inférieur qui enlève ensuite le soufre à l'hydrogène sulfuré. D'où il suit que si l'opération est arrêtée trop tôt, l'on obtient des mélanges de bisulfure avec des sulfures in-

férieurs. Ces mélanges se transforment très-rapidement à l'air en sulfate de fer. Cette action rapide de l'air tient sans doute à quelque action galvanique qui s'exerce entre le bisulfure et les sulfures inférieurs dont il est mélangé.

Le bisulfure de fer est formé de

1 at. fer	339	ou bien	45,74
2 at. soufre	402		54,26
	741		100,00

Soumis à l'action du feu, il perd diverses proportions de soufre selon que la température est plus ou moins élevée. Quand on le maintient au rouge, tant qu'il s'en dégage du soufre, mais à une température insuffisante pour faire entrer le résidu en fusion, il perd le quart au moins de son soufre et se transforme en un composé semblable à la pyrite magnétique naturelle. Si on élève la température au degré nécessaire pour fondre le résidu, le bisulfure perd alors la moitié de son soufre et se transforme ainsi en sulfure de fer.

A une chaleur rouge, l'air transforme le bisulfure de fer en gaz sulfureux et peroxide de fer. Les acides ont peu d'action sur ce corps, mais l'eau régale l'attaque; le fer est transformé en perchlorure et le soufre en acide sulfurique; mais une portion de soufre est toujours mise à nu.

1675. Le bisulfure de fer existe en grande quantité dans la nature. Il a été désigné par les minéralogistes sous les noms de *pyrite*, *pyrite martiale*, *fer sulfuré*, etc. La pyrite se présente en cristaux cubiques ou dodécaèdres que M. Becquerel est parvenu à former par des procédés galvaniques. Ils sont ordinairement très-nets. Ils possèdent l'éclat métallique à un très-haut degré. Leur couleur varie du jaune de laiton au jaune de bronze. Leur cassure est vitreuse ou raboteuse. Ils sont assez durs pour faire feu sous le choc du briquet, aussi s'en est-on servi pour mettre le feu à l'amorce des armes de guerre, à une époque où l'on

n'avait pas encore appliqué les pierres à fusil à cet usage. La densité de la pyrite est de 4,8.

La pyrite se rencontre dans tous les terrains, et elle forme souvent des couches très-étendues. C'est un des minerais les plus répandus dans la nature. Dans les terrains anciens la pyrite est régulièrement cristallisée ou bien elle se présente en masse à cassure vitreuse ou raboteuse. Dans les terrains récens, comme les schistes marneux, les marnes, les argiles, la craie, on la trouve en rognons isolés, sphéroïdaux, à cassure fibreuse rayonnante. Leur surface présente des aspérités qu'on reconnaît pour des angles solides appartenant à un octaèdre et quelquefois à un cube. Cette variété de pyrite absorbe facilement l'oxigène de l'air. La pyrite des terrains anciens résiste beaucoup mieux, à moins qu'elle ne soit à l'état de *pyrite blanche*. Cette variété diffère de la précédente par les propriétés physiques et à peine par la composition. Mais la pyrite blanche se décompose facilement à l'air. Il paraît qu'elle renferme à l'état de mélange des traces de pyrite magnétique ou de protosulfure de fer, qui rendent son altération plus rapide par un effet galvanique.

Les pyrites renferment souvent de l'argent, du cuivre et du phosphate ou carbonate de chaux. Pour les analyser, on les traite d'abord par l'acide acétique qui dissout les sels de chaux. Le résidu est traité par l'eau régale étendue; à mesure que la dissolution s'opère, le soufre se précipite en partie. On filtre pour le recueillir, et après avoir lavé et séché le filtre, on le chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine; le soufre se brûle et la gangue reste. La liqueur précipitée par un carbonate alcalin donne le fer à l'état de peroxide. L'acide sulfurique qu'elle renferme est dosé par le chlorure de barium.

Les sulfates de fer que l'on trouve dans la nature proviennent de la décomposition des pyrites exposées à l'air. Le protosulfate qui en résulte, étant transformé par une

action prolongée de l'air en sous-sel de peroxide insoluble et en un sel soluble très-acide, il peut donner naissance à d'autres sulfates. L'acide sulfurique du sel acide se combine quelquefois avec la magnésie, l'alumine ou la chaux qui se trouvent dans les pyrites, et produit des sulfates de magnésie, d'alumine ou de chaux. Les arts tirent parti de cette réaction pour former en grand les deux premiers de ces sels.

1676. *Pyrite magnétique.* On désigne sous ce nom des composés probablement assez variés de sulfure de fer et de bisulfure, ou peut-être même de sesquisulfure de fer. La pyrite magnétique ne se rencontre que dans les terrains primitifs. Elle diffère peu de la pyrite commune par son aspect, mais elle est magnétique, propriété dont le bisulfure est dépourvu. Sa densité est de 4,52.

La pyrite magnétique est plus facilement attaquée par les acides que la pyrite ordinaire. Elle s'altère aussi plus facilement à l'air. Elle est composée de

6 at. sulfure de fer	3240	ou bien	7 at. fer	2373	ou bien	59,6
1 at. bisulfure de fer	741		8 at. soufre	1608		40,4
1 at. pyrite magnétiq.	3981			3981		100,0

D'après M. Stromeyer, il existe une autre variété de pyrite magnétique dans laquelle les deux sulfures renferment la même proportion de soufre. Celle-ci est donc formée de

2 at. sulfure	1080	ou bien	3 at. fer	1017	ou bien	55,8
1 at. bisulfure	741		4 at. soufre	804		44,2
	1821			1821		100,0

Plusieurs procédés, comme on a pu le voir dans les articles précédens, permettent de reproduire la pyrite magnétique. Il paraît qu'entre ces deux variétés, c'est la première qui se forme le plus facilement. Toutefois ces sul-

fures composés artificiels auraient besoin d'être soumis à un examen général.

Séléniure de fer.

1677. Le séléniure de fer se forme directement et probablement aussi par les autres procédés mis en usage pour la production des sulfures de fer. Le protoséléniure, le seul qu'on ait examiné, s'obtient en mêlant de la limaille de fer et du sélénium et chauffant jusqu'à ce que l'excès de sélénium soit volatilisé. La combinaison s'effectue sans dégagement de lumière. On peut obtenir encore le séléniure de fer en faisant arriver la vapeur de sélénium sur de la limaille de fer chauffée au rouge. Il y a ignition dans cette circonstance. Le séléniure de fer s'obtient en masse cohérente, à cassure grenue, d'un gris jaunâtre, avec l'éclat métallique. Il est dur et cassant.

Au chalumeau, il se transforme en un bouton noir de sélénite de fer. Une portion du sélénium se brûle en répandant l'odeur de radis. Le séléniure de fer se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement d'hydrogène sélénié. C'est le meilleur moyen de se procurer ce gaz.

Le séléniure de fer, pulvérisé et chauffé avec du sélénium, se transforme en un perséléniure insoluble dans l'acide hydrochlorique, mais décomposable à la chaleur blanche. Le protoséléniure de fer est formé de

1 at. fer	339	ou bien	40,62
1 at. sélénium	496		59,38
	835		100,00

Phosphure de fer.

1678. Ce phosphure est gris, à cassure striée ou grenue, très-aigre, et fusible à la chaleur rouge. On peut l'obtenir cristallisé en prismes rhomboïdaux très-distincts. A une

température élevée, il ne s'altère pas, pourvu qu'il soit à l'abri du contact de l'air. Dans l'oxigène ou à l'air, il se transforme, par la chaleur, en sous-phosphate de peroxide. A la chaleur de l'ébullition, l'acide nitrique et l'eau régale le décomposent en faisant passer le fer à l'état de peroxide, et le phosphore à l'état d'acide phosphorique.

On peut préparer ce phosphure en faisant passer du phosphore en vapeurs sur du fer incandescent, ou bien en décomposant le phosphate de fer au moyen du charbon. On peut encore traiter au creuset un mélange de charbon, d'acide phosphorique ou de phosphate acide de chaux et de fer en limaille, ou même chauffer simplement de la limaille de fer avec de l'acide phosphorique ou du phosphate acide de chaux.

Le phosphure de fer ainsi obtenu paraît toujours le même, et sa composition dépend plutôt de la température employée que du dosage et de la nature des procédés. Il contient environ 20 pour cent de phosphore. Ce qui fait en atomes :

2 at. fer	= 678 ou bien	77,57
1 at. phosphore	= 196	22,43
	874	100,00

Quand on essaie de combiner le fer avec une plus forte proportion de phosphore, ce dernier se dégage à la chaleur rouge et le fer n'en retient que 20 pour cent. Quand on essaie de produire un phosphure plus riche en fer, on n'aperçoit plus de limite, le fer pouvant s'unir au phosphore dans toutes les proportions possibles, depuis vingt centièmes jusqu'à des quantités inappréciables à l'analyse. Les divers composés ainsi produits peuvent être considérés comme des mélanges de fer et de sous-phosphure de fer. Quoi qu'il en soit, la présence du phosphore rend le fer beaucoup plus fusible et cassant à froid. En examinant les

procédés qui peuvent donner naissance au phosphure de fer, on voit que le fer ou au moins la fonte du commerce, doivent presque toujours retenir du phosphore. En effet, dans l'exploitation des minérais de fer, ceux-ci se trouvent à une température élevée en présence du charbon et peuvent prendre du phosphore, soit dans les phosphates qu'ils contiennent, soit dans les phosphates que la cendre du combustible renferme toujours. Heureusement que le phosphore, quoique nuisible à la qualité du fer, n'exerce pourtant des effets bien sensibles qu'à une dose un peu forte. M. Karsten a trouvé les résultats suivans en examinant l'influence du phosphore sur les qualités du fer.

10000 parties fer	et 30	—de phosphore donnent un fer dont la ténacité n'est pas altérée sensiblement.
Id.	et 50	—fer encore bon, résistant au choc.
Id.	et 66	—peut encore se courber à angle droit, casse quelquefois par le choc.
Id.	et 75	—casse souvent par le choc ou le ploiement.
Id.	et 80	—casse très-souvent par le choc ou le ploiement.
Id.	et 100	—ne peut plus se courber à angle droit.

Le fer qui contient plus d'un centième de phosphore n'est propre à aucun usage industriel. La plupart des fers du commerce en contiennent deux ou trois millièmes, proportion qui les rend plus durs sans nuire sensiblement à leur ténacité.

Pour déterminer la proportion de phosphore contenue dans le fer, il faut, d'après M. Karsten, en dissoudre trois grammes dans l'eau régale et évaporer la dissolution à sec. On mélange le résidu avec trois fois son poids de carbonate de potasse et on chauffe le tout au rouge dans le

creuset de platine pendant quinze ou vingt minutes. La masse, délayée dans l'eau bouillante, est jetée sur un filtre qui retient l'oxide de fer. La liqueur renferme l'excès de carbonate de potasse, le phosphate et le silicate de potasse. Elle doit être sursaturée d'acide hydrochlorique, évaporée à sec, puis redissoute dans l'eau pour en séparer la silice que l'on recueille sur un filtre. Celle-ci fait connaître le poids du silicium contenu dans le fer. La nouvelle liqueur doit être traitée par l'ammoniaque en excès pour vérifier si elle contient de l'alumine, qui se précipite dans ce cas à l'état de sous-phosphate. Celui-ci étant séparé, on la rend acide avec de l'acide acétique et on y ajoute un léger excès d'acétate de plomb. Il se forme un dépôt blanc de phosphate de plomb que l'on recueille sur un filtre et que l'on chauffe au rouge sombre pour le peser. Ce sel contient 19,4 pour cent d'acide phosphorique ou 5,8 pour cent de phosphore.

Arséniure de fer.

1679. Le fer et l'arsenic peuvent s'unir en diverses proportions. Ces arséniures sont plus cassans, plus fusibles et plus durs que le fer. Ils ont l'éclat métallique et conservent la propriété magnétique tant que l'arsenic n'entre pas pour moitié dans le composé. Les acides faibles attaquent les arséniures de fer avec dégagement d'hydrogène arseniqué.

La présence de l'arsenic dans le fer le rend cassant à froid ou à chaud, selon la dose. Quoique l'arsenic se rencontre assez souvent dans les mines de fer, cependant la décomposition des arséniures est assez facile par le grillage pour que les fers du commerce en soient rarement souillés. A la dose de deux ou trois centièmes, l'arsenic rend le fer tellement cassant à chaud qu'on ne peut l'employer. Des proportions d'arsenic très-faibles et à peine

sensibles à l'analyse, rendent le fer plus cassant; mais on ne s'en aperçoit qu'à l'aide d'essais assez précis.

La nature nous offre de l'arséniure de fer mélangé à la pyrite magnétique. Il paraît même qu'il en existe plusieurs variétés. On trouve un arséniure de fer formé de

1 at. fer	339	41,9
1 at. arsenic	470	58,1
	809	100,0

Mais ce n'est pas ainsi que sont composés les arséniures les plus ordinaires. On a trouvé, en effet, dans l'arséniure de Reichenstein.

	Klaproth.	Karsten.
Fer.	38	32,35
Arsenic . .	62	65,88
Soufre. . .	00	1,77
	100	100,00

Le sesquiarséniure de fer serait composé de

2 at. fer	678	32,5
3 at. arsenic	1410	67,5
	2088	100,0

Ce qui s'accorde avec l'analyse de M. Karsten.

On connaît enfin un biarséniure de fer, mais on ne l'a encore observé qu'en combinaison dans le mispikel. Il est probable cependant qu'on le retrouvera isolé. Il est formé de

1 at. fer	339	26,5
2 at. arsenic	940	100,0
	1279	100,0

Le minéral connu sous le nom de *fer arsénical*, est presque toujours du sesquiarséniure de fer. Il est d'un blanc d'étain, à cassure d'un grain fin peu brillant. Il fait feu sous le briquet, et les étincelles répandent une fumée

blanche qui a l'odeur alliacée. Il n'est pas magnétique. On ne le trouve que dans les terrains primitifs.

Le fer arsenical ne peut pas s'exploiter comme minerai de fer, mais on le traite en grand pour en retirer l'arsenic. Le grillage décompose ce minerai; le fer reste à l'état de peroxide et l'arsenic se sublime sous forme d'acide arsénieux.

Mispikel.

1680. On connaît sous ce nom un composé d'arsenic, de soufre et de fer qui se rencontre dans la nature. Il contient

			Chevreul.
2 at. fer	678	33,5	34,9
2 at. arsenic	940	46,5	43,4
2 at. soufre	402	20,0	21,7
	2020	100,0	100,0

Le mispikel est gris blanc et possède l'éclat métallique. Il cristallise en prisme droit rhomboïdal. Sa densité est de 6,52. Il ressemble beaucoup au fer arsenical, avec lequel on l'a souvent confondu. Comme lui, il se trouve dans les terrains primitifs. C'est un composé, atome à atome, de bisulfure et de biarséniure de fer. Quand on le grille, il se transforme en peroxide de fer, acide arsénieux et gaz sulfureux. Quand on le chauffe en vases clos, il se transforme en protosulfure de fer et sulfure d'arsenic.

Pour analyser le mispikel, on le traite par l'eau régale à chaud. Le soufre se transforme en acide sulfurique. Le fer passe à l'état de perchlorure. On sature la liqueur par un carbonate alcalin; ce qui occasione un précipité d'arséniate de fer. De la liqueur filtrée on sépare l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le précipité d'arseniate de fer est ensuite traité au creuset par le carbonate de potasse, qui passe à l'état d'arséniate en mettant l'oxide de fer à nu. Celui-ci étant séparé par l'eau, on sature la li-

queur filtrée, et on y verse de l'acétate de plomb qui précipite l'acide arsenique à l'éclat d'arséniate de plomb.

Avant de procéder à l'analyse, on sépare la gangue au moyen de l'acide hydrochlorique; si elle est insoluble dans cet acide ou dans l'eau régale, on la retrouve après l'action de celle-ci. Quand le mispikel renferme du cobalt et du nickel, l'analyse devint plus compliquée et doit se faire comme celle du kupfer-nickel.

Azoture de fer.

1681. Le fer ne forme pas de combinaison bien stable avec l'azote, mais il peut cependant s'unir à ce corps. On obtient du fer plus ou moins chargé d'azote quand on fait passer le gaz ammoniac sur du fil de fer incandescent. L'hydrogène est mis en liberté, ainsi qu'une grande quantité d'azote, et le fer reste uni à une portion très-variable de ce dernier gaz. L'azoture de fer étant décomposable par la chaleur seule, il est facile de comprendre que la quantité d'azote combinée doit varier avec la température employée. Il résulte des expériences de M. Desprets que le fer retient souvent de 6 à 7 pour cent d'azote. Il n'a pu lui en faire prendre, même par l'action répétée du gaz ammoniac, plus de 10 à 11 pour cent. Il suit de là que cet azoture est bibasique. Il doit donc contenir

				Desprets.
2 at. fer	678,0	ou bien	88,5	89,6
1 at. azote	88,5		11,5	10,4
	766,5		100,0	100,0

Cet azoture est blanc, cassant et même friable, magnétique et moins altérable par l'air ou l'eau que le fer lui-même. Il est plus léger que le fer, car sa densité n'est que de 5 environ. Chauffé fortement, il perd son azote; mais le fer restant conserve l'apparence que la combinaison lui avait donnée.

Les acides agissent sur cet azoture comme sur le fer,

mais ils en dégagent un mélange d'hydrogène et d'azote. Il se forme en outre une grande quantité d'ammonique qui reste en combinaison avec l'acide employé.

Borure de fer.

1682. D'après M. Lassaigne, ce composé s'obtiendrait en réduisant le borate de fer au moyen du gaz hydrogène. Il résulte des expériences de M. Arfwedson que l'acide borique n'est pas réduit dans cette circonstance.

Siliciure de fer.

1683. On ne connaît pas de siliciure de fer pur, mais le silicium se combine très-facilement au fer, ainsi que l'ont prouvé les expériences de Berzélius et celles de M. Stromeyer. D'après ce dernier chimiste, qui a examiné ces sortes de composés avec le plus grand soin, il serait difficile, sinon impossible d'obtenir le siliciure de fer exempt de carbone; on éprouverait également de grands obstacles pour préparer des composés à proportions fixes entre ces trois corps.

Pour préparer le silicéo-carbure de fer, on fait un mélange de silice, de noir de fumée et de fer en limaille, que l'on met en pâte avec de l'huile de lin. La pâte étant placée dans un creuset de Hesse, on chauffe au feu d'une bonne forge pendant une heure et plus. Au bout de ce temps, on trouve le silicéo-carbure de fer en globules métalliques disséminés dans la poussière de charbon ou de silice en excès que le creuset contient. On emploie 100 parties de fer, 70 de silice et 3 ou 6 de charbon, quand on veut obtenir un composé ductile; avec 10 à 12 de charbon ou davantage, on obtient un composé cassant.

La densité des grains ainsi obtenus varie de 6,77 à 7,32. En général, les moins denses sont ceux qui renferment le plus de silicium.

M. Stromeyer a reconnu dans les grains ainsi préparés

quatre variétés principales. La première obéit un peu au marteau; mais au bout de quelques coups, elle se sépare en fragmens granulaires. Elle ne se laisse pulvériser qu'avec de grandes difficultés. Sa surface extérieure offre un aspect cristallin et des aspérités; elle est un peu brillante. Sa texture est lamelleuse. Les lames sont brillantes et d'une couleur analogue à celle du platine.

La seconde ressemble à la précédente en ce qui concerne la fragilité, mais sa surface est lisse, brillante et d'une couleur analogue à celle de l'antimoine. Sa cassure, au contraire, est grisâtre, presque sans éclat. La lime lui donne un éclat très-vif. Sa texture est grenue, un peu écailleuse.

La troisième ressemble à la fonte blanche. Elle est à peu près douée de la même fragilité que les précédentes. Sa surface extérieure ainsi que sa cassure offrent le brillant et la couleur de l'argent ou de l'étain. Sa texture est granulaire, compacte. Cette variété est la plus rare.

La quatrième est beaucoup plus ductile; elle ressemble tantôt à l'acier fondu, et alors elle est très-ductile, tantôt elle se rapproche de l'acier ordinaire, et dans ce cas elle est plus dure. Cette variété durcit par la trempe et se colore par le recuit comme l'acier ordinaire.

Toutes ces variétés sont plus dures que le fer forgé, cèdent à la lime, et prennent alors un éclat très-vif, surtout la dernière; elles sont magnétiques et conduisent bien le fluide électrique.

Les acides sulfurique et hydrochlorique dissolvent ces composés à l'aide de la chaleur. Il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène carboné accompagnés d'une huile fétide. On obtient pour résidu beaucoup de silice en gelée. L'acide nitrique et l'eau régale exercent une action plus vive, mais il faut toujours chauffer pour extraire les dernières portions de fer, à cause de la production des croûtes siliceuses qui enveloppent les globules.

Voici l'analyse de ces divers composés d'après M. Stromeyer :

	Variété lamelleuse.	Variété grenue.	Variété compacte.	Variété ductile. Peu ductile.	Variété ductile. Très-ductile.
Carbone.	5,38	4,6	3,1	1,8	1,6
Silicium.	9,27	8,0	5,7	3,0	2,2
Fer. . .	85,35	87,4	91,2	95,2	96,2
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

Ces composés ressemblent tellement à ceux qui suivent que nous aurions pu les confondre dans un même article.

Carbures de fer.

1684. Le fer et le carbone peuvent s'unir et donnent naissance à des composés variés et d'une haute importance pour les arts. Ce sont les diverses espèces de fontes et d'aciers. Les fontes et les aciers, ainsi que le fer ordinaire, renferment du carbone en proportions qui ne semblent pas bien définies. Il est pourtant difficile de prononcer à cet égard, tant à cause de la faible quantité de carbone qu'on y trouve, qu'en raison des variations singulières que présente ce carbone dans son mode de combinaison.

Pour bien comprendre les divers caractères des fontes, il faut établir leur composition et en étudier en détail les traits principaux. On distingue quatre espèces de fonte : la fonte blanche, la fonte truitée, la fonte grise et la fonte noire.

La fonte truitée n'est qu'un mélange de fonte blanche et de fonte grise. La fonte noire paraît être de la fonte grise dont les caractères sont plus développés.

La fonte grise ou noire est douce, grenue et un peu malléable. La fonte blanche ou truitée est dure, cristallisée et très-cassante. Chacune de ces variétés présente des avantages ou des inconvéniens pour les diverses opérations

des arts. Elles renferment toutes beaucoup de fer, du charbon et du silicium comme principes essentiels. On y rencontre accidentellement du manganèse, du phosphore et du soufre en quantités très-variables.

Voici, d'après M. Gay-Lussac, la composition de quelques variétés de fonte.

Fontes grises obtenues par le charbon de bois.

	De Champagne.	Du Nivernais.	Du Berry, par mélange de coke et charbon de bois.
Carbone. . . .	2,100	2,254	2,319
Silicium. . . .	1,060	1,030	1,920
Phosphore . . .	0,869	1,043	0,188
Manganèse. . .	trace.	trace.	trace.
Fer.	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

Fontes grises obtenues par le coke.

	Du pays de Galle.	Du pays de Galle.	Du pays de Galle.	De Franche-Comté.	Du Creuzot.
Carbone. .	2,450	2,550	1,666	2,800	2,021
Silicium. .	1,620	1,200	3,000	1,160	3,490
Phosphore .	0,780	0,440	0,492	0,351	0,604
Manganèse.	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Fer.. . . .	95,150	95,810	94,842	95;689	93,885
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Fontes blanches obtenues par le charbon de bois.

	De Champagne.	De l'Isère.	De Siegen.	De Coblentz.
Carbone. . .	2,324	2,636	2,690	2,441
Silicium. . .	0,840	0,260	0,230	0,230
Phosphore. .	0,703	0,280	0,162	0,185
Manganèse. .	trace.	2,137	2,590	2,490
Fer.	96,133	94,687	94,328	94,654
	100,000	100,000	100,000	100,000

1685. Il résulte de l'ensemble de ces analyses que toutes les fontes renferment comme principes essentiels du carbone et du silicium et qu'elles peuvent être considérées comme des mélanges indéfinis de carbure et de siliciure de fer. Dans toutes, le carbure de fer paraît être un carbure quadribasique formé de 97 de fer et 3 de carbone pour cent. Ce carbure est associé dans la fonte grise à un siliciure quadribasique en quantité variable et formé de 94 de fer pour 6 de silicium sur 100. Ce même carbure quadribasique est associé dans la fonte blanche à un siliciure octobasique ou même sédecembasique; le premier contient 3,2 de silicium pour cent ou un trentième environ, et le second n'en renferme que 1,67 pour cent ou un soixantième environ. Dans beaucoup de cas, le carbone ou le silicium étant donné, celui de ces principes qu'on suppose inconnu peut être déterminé assez exactement au moyen de ces formules générales. On voit enfin que les fontes grises renferment peu de manganèse. Ce métal se rencontre habituellement dans les fontes blanches, mais n'y semble pas essentiel.

1686. Les résultats qui précèdent montrent combien l'analyse des fontes peut offrir d'intérêt au fabricant; mais les défauts et les vices de fabrication qui résultent de la présence du phosphore ou du soufre, rendent ces analyses encore plus nécessaires et plus utiles dans la discussion des procédés ou des dosages de l'exploitation.

Pour analyser les fontes avec la précision qui est indispensable, en raison de la faible proportion des élémens qu'il s'agit de doser, l'on est presque toujours forcé de faire une opération particulière pour chacun des principes.

La fonte étant dissoute dans l'eau régale, on évapore la liqueur à sec. On mêle le résidu avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, et on le chauffe au rouge dans le creuset de platine. On le redissout dans l'acide

hydrochlorique et on évapore de nouveau à sec. Après avoir humecté la masse d'acide hydrochlorique, on l'étend d'eau, on filtre et l'on obtient la silice qui représente le *silicium.*

La solution aqueuse est traitée par le carbonate de soude en excès, et le précipité bien lavé, puis séché, doit être calciné avec trois fois son poids de carbonate de potasse. On dissout dans l'eau et on filtre. Les oxides de *fer* et de *manganèse* restent sur le filtre. On procède à leur séparation par les procédés qui seront exposés plus loin. La liqueur filtrée doit être saturée par l'acide nitrique. On y verse de l'acétate de plomb qui en précipite du phosphate de plomb (1678), duquel on déduit le *phosphore.*

Enfin pour doser le carbone, M. Gay-Lussac mêle la fonte avec huit ou dix fois son poids d'oxide rouge de mercure. On place le mélange dans un tube de porcelaine. A l'une des extrémités de celui-ci, on adapte une cornue contenant du chlorate de potasse, à l'autre un tube recourbé qui vient s'engager sous un flacon plein de mercure. On chauffe le tube de porcelaine au rouge, et quand tout le gaz que le mélange peut fournir s'est dégagé, on chauffe la cornue, afin de brûler les portions de fonte qui avaient pu échapper et afin de balayer l'appareil avec de l'oxigène pur. Tout l'acide carbonique formé se trouve donc dans le flacon avec l'excès d'oxigène. On sépare les gaz par la potasse. De la quantité d'acide carbonique, on déduit celle du *carbone.*

Pour s'assurer si la fonte renferme du soufre et pour doser celui-ci, on met dix ou vingt grammes de fonte dans une cornue avec de l'acide hydrochlorique. Les gaz qui s'en dégagent sont dirigés dans une dissolution d'acétate acide de plomb. Il se forme du sulfure de plomb, qui, étant lavé, séché et arrosé d'acide nitrique, puis chauffé au rouge, se transforme en sulfate de plomb. D'après son poids, on déduit la quantité proportionnelle de *soufre.*

1687. Outre la différence qui existe, quant à la proportion

de carbone, entre les diverses fontes, elles présentent de grandes variations quant à l'état du carbone lui-même.

Ainsi la fonte blanche contient du carbone combiné avec le fer et répandu dans toute la masse d'une manière uniforme. L'acier trempé est dans le même cas.

La fonte blanche adoucie par le grillage contient un carbure de fer riche en carbone, disséminé dans une grande quantité de fer aciéreux ou carbure de fer bien moins riche en carbone. L'acier non trempé est dans le même cas.

La fonte grise se compose essentiellement de ce même fer aciéreux mélangé de charbon cristallin ou graphite.

Le charbon peut donc exister sous trois formes dans les fontes : à l'état libre, à l'état de carbure de fer disséminé, à l'état de combinaison uniforme dans toute la masse.

Telles sont les idées neuves et importantes émises à ce sujet par M. Karsten. Elles expliquent les propriétés les plus remarquables des fontes.

1688. La méthode d'analyse indiquée plus haut fournit très-exactement la teneur en carbone d'une fonte, mais elle ne donne aucune lumière sur son état de combinaison. C'est dans l'action des acides sur ces matières que M. Karsten a puisé les renseignemens qui l'ont dirigé. Mais les produits en sont si variés qu'il est difficile de regarder la matière comme épuisée. En effet, les fontes en se dissolvant dans les acides donnent beaucoup d'hydrogène, mais fournissent en outre de l'*hydrogène plus ou moins carboné*. Elles produisent une *matière huileuse puante* découverte par Proust. Elles donnent même quelquefois naissance à des *composés solides*, d'apparence grasse. Ces composés, ainsi que l'huile, sont probablement de l'*hydrure de carbone* plus ou moins carboné.

Outre ces composés, on obtient souvent du charbon pur cristallin; c'est le *graphite*. Il se sépare dans d'autres occasions une matière qui a l'aspect du graphite, mais qui est attirable à l'aimant et qui renferme du fer et du char-

bon combiné ; c'est le *carbure de fer graphiteux*. Enfin le carbone passe fort souvent à l'état d'une substance brune très-analogue à l'acide ulmique, soluble dans les alcalis qu'elle colore en brun et très-combustible. C'est le *charbon brun*.

De toutes ces matières, le graphite et le carbure graphiteux préexistent seuls dans les fontes. L'hydrogène carboné et les hydrures solides ou liquides sont dus à l'union du carbone naissant avec l'hydrogène de l'eau. Le charbon brun paraît être de l'acide ulmique qui est composé de carbone et d'eau. Sa formation exige le concours de cette dernière et semble s'effectuer ici sous l'influence des acides en présence du charbon naissant. La formation de ces divers composés est donc un indice de la séparation du carbone dans un état de division moléculaire qui suppose une combinaison intime entre le carbone et le fer. Comme ces composés varient, il faut en conclure que le mode d'union du fer et du carbone n'est pas toujours le même, et leur étude attentive permettra peut-être un jour de reconnaître quels sont les composés définis dont le mélange constitue les fontes.

Comme les fontes, aciers ou fers renferment, en outre du carbone à ces divers états, des traces de phosphore ou de soufre et souvent d'assez grandes quantités de silicium, il est facile de voir que sous l'influence des acides on pourra obtenir de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré et de la silice. Le silicium décompose l'eau au moment où il est mis en liberté, quoiqu'il ne puisse pas la décomposer quand il a subi l'action de la chaleur. Avec les acides oxigénans, comme l'acide nitrique et l'eau régale, le phosphore se transforme tout entier en acide phosphorique, mais le soufre ne passe qu'en partie à l'état d'acide sulfurique ; le silicium donne toujours de la silice.

1689. Les variations dans les composés que forme le carbone, selon la nature du composé ferreux ou celle de

l'acide, méritent un examen plus approfondi et qu'il faut faire sur chaque variété en particulier.

Le *fer*, en se dissolvant dans l'acide sulfurique ou hydrochlorique faibles, laisse pour résidu le carbure graphiteux. Celui-ci paraît toujours composé de 60 de fer et 40 de carbone pour cent; ce qui correspond à peu près à un atome de fer pour six de carbone. Ce carbure est magnétique; il se transforme en acide carbonique et oxide rouge de fer quand on le chauffe au rouge avec le contact de l'air. L'acide sulfurique ou hydrochlorique lui enlèvent aisément le fer et font passer son carbone à l'état d'une poudre brune fort analogue à l'acide ulmique. L'acide nitrique en change très-vite aussi la nature, s'empare du fer et le fait passer à l'état d'une poudre brun rouge très-analogue à l'acide azulmique.

L'acide hydrochlorique concentré dissout le fer sans résidu; tout le charbon passant à l'état d'hydrogène carboné. L'acide sulfurique concentré ne laisse pour résidu que quelques traces d'une poudre brune analogue à l'acide ulmique. L'acide nitrique ou l'eau régale laissent, quand ils sont étendus d'eau, un composé charbonneux rouge brun, tellement altérable par l'action de ces acides que, si on les emploie concentrés et chauds, tout le charbon disparaît et il ne reste aucun résidu.

L'*acier non trempé* se comporte comme le fer. L'acide hydrochlorique concentré ne laisse aucun résidu, tout le carbone passant à l'état d'hydrogène carboné. L'acide sulfurique ou hydrochlorique faibles donnent naissance à un résidu plus abondant de carbure graphiteux. L'acide sulfurique concentré isole aussi beaucoup de carbure graphiteux en écailles, mais il le transforme promptement en acide ulmique. L'acide nitrique concentré se comporte de la même manière; mais avec cet acide affaibli l'on n'obtient pas d'écailles graphiteuses, tout le charbon étant transformé en acide azulmique.

L'*acier trempé* ne fournit jamais de carbure graphiteux. Il se dissout sans résidu dans l'acide hydrochlorique concentré et bouillant; l'acide sulfurique concentré laisse un faible résidu charbonneux; l'acide nitrique concentré convertit le carbone en acide azulmique. L'acide nitrique faible en sépare d'abord des flocons noirs qui se convertissent très-promptement en acide azulmique. L'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique faibles donnent toujours un résidu d'acide ulmique.

La *fonte blanche* présente des phénomènes analogues à ceux que l'on observe avec l'acier trempé, mais ils sont encore plus tranchés. L'acide hydrochlorique la dissout sans résidu quand il est concentré et bouillant. L'acide sulfurique laisse un peu de charbon noir. L'acide nitrique sépare des flocons noirs qui se changent bientôt en acide azulmique. Les acides non oxigénans étendus d'eau dissolvent très-difficilement cette espèce de fonte et donnent de l'acide ulmique.

La *fonte grise* offre des caractères non moins précis. L'acide hydrochlorique concentré et bouillant la dissout vivement et laisse toujours un résidu de graphite ou charbon pur lamelleux. L'acide sulfurique en fournit aussi; mais il se forme en outre de l'acide ulmique. L'acide nitrique et l'eau régale donnent aussi du graphite mélangé d'acide azulmique. L'action la plus remarquable est celle des acides sulfurique ou hydrochlorique faibles et froids. L'action exige plusieurs mois et offre des résultats très-compliqués. En effet, outre l'hydrogène carbonné et la substance huileuse qui se produisent toujours dans les réactions qui nous occupent, on obtient un résidu charbonneux très-abondant. La potasse en extrait de l'acide ulmique et se colore en brun foncé en laissant des écailles graphiteuses. Une partie de celle-ci peut être séparée par l'aimant; c'est le carbure de fer graphiteux. Le reste est du graphite ou charbon lamelleux pur. Ainsi la fonte

grise ne fournit pas moins de cinq modifications du charbon dans cette circonstance; ce qui montre combien sont compliquées et variées les combinaisons dans lesquelles le fer est engagé dans ces sortes de composés.

Au total, la fonte grise douce se comporte comme un mélange de graphite et d'acier non trempé; la fonte grise refroidie brusquement se comporte comme l'acier trempé mêlé d'un peu de graphite. La fonte blanche adoucie agit à son tour, comme un acier non trempé très-dense et très-dur, mais sans mélange de graphite.

Tels sont les phénomènes qui ont servi de base aux idées de M. Karsten. La théorie de ces combinaisons en reçoit une vive lumière, quoiqu'il reste encore à éclaircir le rôle du silicium dans toutes ces réactions.

Il est évident, par l'ensemble de ces résultats, qu'outre l'analyse absolue dont nous avons indiqué plus haut la marche, il est nécessaire de soumettre les fontes, les aciers ou les fers à des essais qui puissent déterminer le mode de combinaison du carbone.

On traite donc ces divers composés par les acides étendus d'eau. Si l'acide n'est pas oxigénant, il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène carboné accompagnés d'une substance huileuse très-volatile entraînée en partie par le gaz et dont le reste se dépose sur les parois du vase. On reconnaît la présence de cette huile à l'odeur du gaz. Pour la recueillir, on fait passer le gaz dans de l'alcool absolu, qui retient cette substance, que l'on précipite ensuite par l'addition de l'eau. La matière huileuse trouble la liqueur et se rassemble à sa surface. Il reste dans l'appareil un résidu charbonneux. Tantôt il est noir; tantôt il est gris comme le graphite; tantôt il est d'un brun rougeâtre; tantôt enfin, il présente deux de ces modifications ou les trois à la fois. La potasse ou la soude caustique en séparent le charbon brun rougeâtre, qu'elles dissolvent et qui se comporte avec ces bases comme l'acide ulmique. Le reste,

étant lavé et seché, est soumis à l'action du barreau aimanté, qui enlève tout le carbure de fer graphiteux composé de 60 de fer et 40 de carbone. On a pour résidu le graphite qui peut contenir un peu de silice, bien que la potasse en ait dissous la majeure partie. Pour corriger tous ces résultats, il faut donc déterminer la quantité de silice par une opération distincte.

Le chlorure d'argent agit sur les fontes. On s'en est servi pour les analyser ; il se fait un dégagement d'hydrogène dû probablement à la présence du silicium dans la fonte. L'action a lieu à froid et par voie humide : on prend un morceau de chlorure fondu sur lequel on place le morceau de fonte, et on humecte la masse avec de l'eau. Le mélange est abandonné à lui-même ; l'argent se réduit à l'état métallique en conservant la forme du chlorure, et le fer est complètement dissous. Il faut 8 à 10 parties de chlorure pour bien dissoudre une partie de fer. On obtient par ce moyen tout le carbone de la fonte ; mais le résidu n'est pas du carbone pur ; il peut renfermer du graphite, du carbure graphiteux et du charbon rouge, ainsi que de la silice. Le chlorure d'argent agit donc comme les acides, et le résidu qu'il fournit doit être analysé par les mêmes moyens.

1690. *Fonte grise.* Cette fonte varie, pour la couleur de sa cassure, du noir au gris clair. Sa couleur est d'autant moins foncée, que son grain est plus serré. Sa texture présente tantôt un tissu grenu, tantôt une cassure unie. La fonte grise n'offre jamais de cristaux distincts, ou du moins ceux qu'on y rencontre sont produits par des combinaisons interposées.

Cette fonte est trop poreuse pour qu'on puisse lui donner un beau poli. Sa densité varie de 6,79 à 7,05. Cette densité est un indice de sa porosité, car elle est plus faible que celle de la fonte blanche, quoique la proportion de fer soit la même dans les deux fontes.

La fonte grise se laisse limer, couper au ciseau et forer assez facilement. Elle reçoit l'impression du marteau. En barres de vingt à quarante millimètres d'épaisseur, elle casse sous une charge qui varie de 9 à 13 kilog. par millim. carré. En général, la ténacité de la fonte grise au dessous d'une certaine limite, diminue rapidement avec le diamètre des échantillons. Le refroidissement rapide que les petits objets de fonte grise éprouvent au moment de la coulée, font passer celle-ci à l'état de fonte blanche et la rendent ainsi beaucoup plus fragile et bien moins tenace.

On observe le contraire en ce qui concerne la résistance à l'écrasement. La fonte grise ordinaire ne peut supporter, par millim. carré, qu'un poids de 60 à 100 kilog., tandis que ce poids s'élève de 100 à 150 kilog. quand elle a été coulée mince et qu'elle est devenue blanche en se refroidissant. Quand l'objet soumis à l'expérience est en fonte grise, il s'aplatit subitement, dès que la charge est parvenue au point nécessaire. Lorsqu'il est en fonte blanche, il se réduit en poudre avec une vive détonation et dégagement de lumière.

La fonte grise est plus fusible que le fer, mais moins que la fonte blanche. Elle se dilate en passant de l'état liquide à l'état solide. La dilatation linéaire de la fonte mesurée de l'état liquide à la température ordinaire est de 1/96.

Fondue à l'abri du contact de l'air et refroidie lentement, la fonte grise conserve toutes ses propriétés; mais si on la refroidit brusquement, elle se convertit en fonte blanche. C'est ce qui arrive toujours, lorsque l'on verse la fonte en fusion dans de l'eau froide. On obtient le même résultat quand on coule la fonte grise en plaques minces, et en général quand on moule des objets de petite dimension. Un refroidissement trop rapide, quelle qu'en soit la cause, produit toujours cet effet. La fonte grise coulée en grandes masses, n'éprouve guère d'altération, mais si on

la coule en masses moyennes, elle offre de la fonte grise au centre et de la fonte blanche à la surface des objets. Ces résultats s'expliquent par la rapidité du refroidissement de la surface et par la lenteur du refroidissement du noyau. On conçoit aussi très-bien que dans les grandes masses, la fonte ne change pas de nature, car alors le refroidissement, même à la surface, ne s'opère qu'avec lenteur. On peut mettre à profit cette circonstance pour couler des objets dont la surface est en fonte grise, tandis que le noyau est une fonte blanche. En effet, la fonte étant refroidie lentement, on la plonge dans l'eau pendant que le noyau est encore fluide, et celui-ci par sa subite solidification se convertit en fonte blanche.

On adoucit très-souvent la fonte grise devenue blanche. Le recuit suffit pour cela, puisqu'il la ramène à l'état de fonte grise. On opère ce recuit dans de la poussière de coke.

La fonte grise chauffée au contact de l'air, s'altère bien moins rapidement que la fonte blanche. Quoique moins fusible qu'elle, sa liquidité est plus parfaite. Ces propriétés font préférer la fonte grise pour tous les objets qui exigent une seconde fusion, car elle pénètre mieux dans toutes les parties des moules et occasione moins de déchet. La fonte grise a besoin d'être rapidement fondue, car si elle est long-temps maintenue au rouge, avec le contact de l'air, elle change de nature, devient pulvérulente et sans consistance. Elle est alors convertie en grande partie en fer ductile qu'on ne peut plus fondre.

La fonte grise se rouille plus facilement et plus profondément que la fonte blanche. Trois causes agissent simultanément pour amener ce résultat; elle est plus poreuse; le fer qu'elle contient est réellement uni à une moindre quantité de charbon; enfin, le graphite et le fer étant séparés dans la fonte grise, il en résulte une action galvanique que la fonte blanche ne peut jamais présenter.

1691. *Fonte blanche.* Elle possède une couleur argentine avec un bel éclat métallique. Sa texture varie et présente tantôt une cassure rayonnante, tantôt une cassure esquilleuse ou même compacte et presque conchoïde. La fonte blanche présente souvent des cristaux très-volumineux. Ce sont des pyramides quadrangulaires que la cassure met à nu et qu'on peut isoler facilement, en faisant écouler la partie liquide de la fonte, quand les masses sont à moitié solidifiées. La densité de la fonte blanche varie de 7,44 à 7,84.

La fonte blanche raye le verre, résiste à la lime et au foret, casse sous le marteau ou sous le ciseau, sans en recevoir l'impression. Cette fonte est bien moins tenace que la fonte grise, mais elle résiste mieux à l'écrasement. Elle est plus fusible que la fonte grise et se dilate comme elle en se solidifiant, mais sa dilatation est moins forte.

La fonte blanche acquiert les principaux caractères de la fonte grise quand on la revêt d'une substance poreuse et qu'on la chauffe long-temps à la chaleur rouge au dessous de son point de fusion.

La poussière de charbon, le graphite, l'argile, la craie, les cendres d'os et l'oxide rouge de fer produisent également cet effet, mais les deux dernières substances sont préférables. L'art d'adoucir la fonte, dont Réaumur s'est tant occupé, repose sur cette propriété qu'il a observée le premier. Cette opération semble avoir surtout pour objet de permettre au carbone de passer à un autre état d'aggrégation et de se séparer du fer auquel il est uni, pour prendre, en partie au moins, l'état isolé sous lequel on l'observe dans la fonte grise. Si, comme on l'assure, la fonte s'adoucit sans changer de poids, c'est au moins la seule explication possible.

Chauffée au contact de l'air, la fonte blanche liquide ne tarde pas à s'épaissir et à se solidifier complètement. Elle se trouve convertie en acier par la perte d'une partie

de son carbone. C'est une modification qu'elle éprouve très-aisément.

Chauffée à un degré très-élevé et bien au delà de son point de fusion, la fonte blanche, d'après M. Karsten, se convertit ensuite en fonte grise, si on l'abandonne à un refroidissement excessivement lent.

La présence du soufre dans le fer détermine presque toujours la formation de la fonte blanche. En chauffant de la fonte grise avec un peu de soufre, on la transforme en fonte blanche, qui ne peut redevenir grise par un refroidissement lent. La présence du soufre paraît donc agir sur la production du graphite.

Le phosphore agit comme le soufre, mais empêche moins bien la production du graphite. Aussi trouve-t-on du phosphore dans toutes les fontes. Il augmente à la fois leur fusibilité et leur liquidité. Les fontes phosphorées en deviennent plus propres au moulage des objets délicats.

Aciers.

1692. Sous cette dénomination générale on confond diverses substances qui contiennent toujours environ 99 pour 100 de fer, et par conséquent un centième au plus de carbone, de silicium ou de métaux alliés accidentellement ou à dessein. L'acier n'a donc rien de bien fixe, en ce qui touche sa composition et même ses caractères extérieurs. On groupe les aciers en quatre variétés principales : l'*acier naturel*, l'*acier de cémentation*, l'*acier fondu* et l'*acier damassé*.

Ce qui distingue l'acier dans tous les cas, c'est la propriété remarquable qu'il possède, de durcir par l'opération de la trempe, et de se ramollir quand on le *recuit*, c'est-à-dire, quand on le chauffe à un degré plus ou moins élevé pour le laisser ensuite refroidir lentement.

L'acier est plus dur que le fer, même quand il a été re-

froidi lentement; mais quand on le chauffe au rouge, et qu'on le plonge brusquement dans l'eau froide, il acquiert une grande dureté et devient capable de rayer le verre ou de résister aux meilleures limes. La *trempe*, car c'est le nom par lequel on désigne cette opération, rend l'acier plus dur, plus cassant et moins dense. Les arts tirent un parti si précieux de cette propriété caractéristique, qu'il est nécessaire d'en examiner avec attention, toutes les circonstances.

1693. Les effets de la trempe se rattachent à la théorie de M. Karsten. Comme on l'a vu, ce savant métallurgiste suppose que la fonte trempée, c'est-à-dire refroidie brusquement, conserve la nature qu'elle possédait à l'état liquide, tandis que dans la fonte refroidie lentement, il s'établit un nouveau mode de combinaison des élémens. Il est bien probable que l'acier est dans le même cas. De telle sorte, que l'acier trempé devrait être plus homogène que l'acier refroidi lentement. Toutefois, cette théorie est loin d'être à l'abri d'objection. Si on peut en admettre l'application à tous les cas où l'acier a été chauffé au rouge avant la trempe, il est difficile au moins de croire que les recuits qui s'effectuent à de basses températures puissent s'expliquer de la même manière.

Le phénomène de la trempe n'a pas assez frappé l'attention des physiciens. Son analyse conduirait, on n'en peut douter, à des découvertes importantes pour la théorie des mouvemens moléculaires des corps. En général, on voit que la trempe fait naître dans les matières qui y sont soumises un état particulier d'aggrégation plus ou moins stable. La trempe ramollit momentanément le soufre; elle ramollit le bronze d'une manière durable. Elle rend au contraire durs et fragiles tous les corps vitreux; elle produit le même effet sur l'acier. Je ne connais pas d'explication certaine des faits observés sur le soufre et le bronze. En ce qui concerne le verre et l'acier, on a proposé

depuis long-temps une explication toute mécanique.

L'acier rouge de feu étant plongé brusquement dans l'eau froide, éprouve à la surface un refroidissement subit. Celle-ci se solidifie donc long-temps avant que les portions intérieures aient pu se refroidir aussi, et se moule sur elles en quelque sorte. Les couches intérieures se refroidissant à l'entour, ne peuvent plus se contracter librement à cause de leur adhérence à la croûte déjà solidifiée. Elles conservent donc un état de dilatation extraordinaire, quand le refroidissement de la barre est complet. C'est à ce mode particulier d'aggrégation qui résulte d'une enveloppe tiraillée en tous sens par des fibres moléculaires, soumises elles-mêmes à une tension très-grande, que l'on attribuait autrefois tous les effets de la trempe. Mais comment concilier ces idées avec les phénomènes particuliers de la trempe du bronze et de celle du soufre?

Il règne, comme on voit, une grande obscurité sur les causes qui peuvent expliquer les effets remarquables de la trempe. Toutefois, on pourrait admettre que les deux explications sont vraies, et que l'acier trempé au rouge doit ses propriétés à la tension moléculaire qui résulte d'un refroidissement inégal, et à l'état de combinaison particulier qui provient d'un refroidissement subit. C'est ainsi qu'on pourrait expliquer, à la fois, les effets de la trempe et ceux du recuit. La trempe aurait pour objet essentiel de donner à l'acier la constitution homogène nécessaire à sa dureté. Le recuit serait destiné à son tour à détruire l'effet physique de la trempe qui rend l'acier trop cassant; le recuit restituerait donc à l'acier sa ténacité, sans lui ôter la dureté qui le fait rechercher.

1694. En nous occupant de l'acier sous le rapport pratique, nous ferons connaître les degrés de trempe et les degrés de recuit les plus convenables pour les diverses variétés d'acier ou les divers instrumens qu'on en fabrique. Pour le moment, il suffit d'établir, qu'en général pour

tremper l'acier, on le chauffe au rouge et on le trempe dans l'eau froide. Pour le recuire, on le chauffe de nouveau, mais seulement jusqu'au moment où sa surface se colore. L'acier chauffé prend successivement les couleurs suivantes, qui servent d'indice : paille, jaune foncé, rouge, violet, bleu, gris, blanc. On dépasse rarement le bleu dans l'opération du recuit.

Plus la température de l'acier est élevée au moment de la trempe, et plus la trempe est dure. La faculté conductrice du liquide, sa capacité pour la chaleur, et surtout sa température, sont autant de causes qui influent sur la dureté de la trempe, en rendant le refroidissement plus ou moins prompt.

Le mercure donne la trempe la plus dure; viennent ensuite l'eau acidulée et l'eau salée, et en dernier lieu les corps gras. Dans les arts, on n'emploie presque jamais le mercure, mais on se sert souvent des autres véhicules.

Le recuit peut, à son tour, se modifier avec la même facilité. Tantôt, on laisse refroidir lentement l'objet recuit; tantôt, on le plonge dans l'eau froide au bout d'un temps plus ou moins long, mais avant qu'il soit entièrement refroidi.

On était disposé, dans ces derniers temps, à regarder le recuit comme un simple correctif destiné à détruire une partie des effets d'une trempe trop dure. On supposait que la difficulté que les ouvriers éprouvent à donner du premier coup le degré précis de trempe convenable, les avait portés à le dépasser un peu pour y revenir ensuite, au moyen du recuit. J'ai peine à croire qu'il en soit ainsi. Il me paraît plus probable que la trempe ne produit, en général, son effet utile, qu'autant qu'on a chauffé l'acier au point de le ramollir. La nécessité du recuit, attestée par une longue pratique, montre que cette opération doit avoir pour but de corriger quelque défaut inhérent à la trempe.

La théorie, développée plus haut, pourrait expliquer ces résultats ; elle rend compte avec la même facilité des autres propriétés de l'acier.

1695. L'acier possède en général une couleur blanc grisâtre ; sa cassure est compacte, unie, douée de l'éclat métallique ; mais à un moindre degré que celle du fer ; sa texture est grenue, à grain fin, égal et serré. L'acier prend un très-beau poli, ce qui est dû à la fois à sa compacité, à la finesse de son grain et à la propriété qu'il possède de ne jamais devenir nerveux.

La trempe modifie un peu ces caractères. La surface de l'acier devient un peu bulleuse, et son grain plus poreux. Mais ces modifications ne se reconnaissent bien qu'à l'aide de la loupe.

La densité de l'acier varie. Voici quelques résultats qui peuvent en donner une idée :

Acier non trempé.	7,738	Hawksbée.
Acier trempé.	7,704	Id.
Acier fondu, martiné. . . .	7,919	Léwis.
Id. trempé rouge blanc. . .	7,831	Id.
Wootz du Bengale.	7,730	Stodart et Faraday.
Id. refondu et martelé . . .	7,787	Id.

Ces résultats prouvent que le martelage augmente la densité de l'acier, comme on pouvait s'y attendre. Ils font voir en outre que la trempe la diminue. Fortin s'en est assuré par des épreuves décisives. Il a vu qu'elle variait avec les dimensions des pièces, et que la dilatation résultant de la trempe était plus grande sur les morceaux d'acier d'un grand volume que sur les petits. L'accord de ces résultats avec la théorie ancienne de la trempe, et la difficulté qu'on éprouve à s'en rendre compte, si on adopte exclusivement les idées de M. Karsten, sont autant de raisons qui m'engagent à combiner les deux théories. Voici les résultats de Fortin :

	Largeur.	Longueur.	Épaisseur.	Dilatation linéaire.
Plaque	30 lignes.	30 id.	4 id.	0,0004
Barreau	5	30 id.	2,4	0,0002

Les expériences de Brisson sont encore plus précises. Il a opéré en prenant la densité. Voici ses résultats :

Acier anglais non écroui, non trempé. .	7,833
Id. fortement écroui.	7,872
Id. fortement écroui, trempé très-dur. .	7,818
Id. non écroui, trempé très-dur.	7,816

D'où l'on voit, que l'effet de l'écrouissage disparaît quand on chauffe l'acier au degré nécessaire pour le tremper; car il n'y a plus de différence après la trempe entre l'acier écroui et celui qui ne l'était pas.

1696. Examinons maintenant les principales espèces d'acier. Elles se classent en deux groupes.

Le premier comprend l'acier naturel, l'acier de cémentation et l'acier fondu ordinaire qui sont des variétés plus ou moins homogènes du même type. Touchés avec une goutte d'acide nitrique faible, il se développe à leur surface une tache noire due au carbure de fer mis à nu. Le fer doux ne produit rien de semblable.

Le second se compose des aciers damassés. Ceux-ci, soumis à l'action de l'acide nitrique faible, laissent voir des dessins plus ou moins agréables, dus à un état cristallin ou fibreux de la masse intérieure. L'acide, en rongeant la surface, découvre les figures produites par ces fibres cristallines.

1697. *Acier naturel.* C'est celui qu'on obtient soit par le traitement direct des minérais de fer, soit par le traitement de la fonte.

Dans les forges catalanes, la réduction des minérais de fer carbonaté fournit à volonté du fer ou de l'acier. Cette variété d'acier porte le nom de *fer cédat.*

Lorsqu'on emploie la fonte, on la décarbure en la chauffant à l'air ; le produit qu'on en retire porte le nom d'*acier brut*. On en forme des trousses que l'on forge pour les étirer ; le produit prend alors le nom d'*acier à deux marques*. En réitérant l'opération, on obtient l'*acier à trois marques*. L'acier brut est toujours inégal ; les aciers à deux ou trois marques sont de plus en plus homogènes.

Il est probable que l'acier naturel a été découvert presque en même temps que le fer ; car il est bien difficile de produire du fer par les procédés qu'ont dû employer les premiers métallurgistes, qui sont parvenus à extraire ce métal, sans produire en même temps de l'acier. Du moins est il certain que la connaissance de l'acier naturel est de beaucoup antérieure à celle des autres variétés d'acier. Aristote en a décrit la fabrication.

Voici des analyses d'acier naturel, extraites d'un rapport fait à la société d'encouragement, par M. Héricart de Thury. Le carbone y est dosé trop bas.

	De Hongrie.	De Rives.
Carbone . . .	0,25	0,25
Silicium . . .	0,78	0,58
Fer	98,97	99,17
	100,00	100,00

L'acier brut est employé dans la fabrication des instrumens aratoires. L'acier à trois marques forme une étoffe très-estimée pour la fabrication des ressorts et des armes blanches.

1698. *Acier de cémentation*. On donne ce nom à un acier qui se prépare en chauffant au rouge, du fer en contact avec de la poussière de charbon. La conversion en acier s'effectue de la circonférence au centre ; aussi, cet acier présente-t-il une grande inégalité, quand il n'a pas été corroyé avec soin. Cet acier est aussi connu sous le nom d'*acier poule*. Il offre à sa surface des bulles qui le carac-

térisent, ce qui lui fait donner dans le commerce le nom d'*acier boursoufflé*.

Cet acier se forge et se soude fort bien avec le fer et avec lui-même. Il devient très-dur à la trempe et prend un beau poli blanc. Il est quelquefois pailleux ; c'est pour éviter ce défaut qu'on a recours à une seconde cémentation.

Quand l'acier de cémentation a été corroyé avec soin, on le cémente donc une seconde fois. Il devient plus homogène, prend un plus beau poli et conserve la faculté de se souder sur lui-même. Cette variété est connue sous les noms d'*acier de seconde cémentation* ou d'*acier à l'éperon*, dont il portait autrefois l'empreinte.

L'acier de cémentation se fabriquait en Angleterre par des procédés secrets, lorsque les recherches de Réaumur firent connaître les principes et les règles de cet art. L'acier de cémentation tire sans doute son origine de l'opération connue sous le nom de *trempe en paquets*. Celle-ci consiste à soumettre du fer à une chaleur rouge, après l'avoir garni d'un enveloppe charboneuse, et à le tremper ensuite dans l'eau. La surface se trouve aciérée par cette opération. On préfère le charbon animal, celui qu'on obtient au moyen de chiffons de laine, par exemple, pour cette cémentation rapide qui est souvent employée dans les ateliers de machinerie, quand on veut durcir la surface de certaines pièces.

Par analogie, on désigne encore sous le nom de *trempe en paquets*, une opération souvent pratiquée sur l'acier lui-même. Alors, elle a pour objet de garantir de l'oxidation les portions délicates ou même d'empêcher la surface des objets de se désaciérer. On l'emploie souvent pour les limes. Comme l'acier s'oxiderait et que la taille serait détruite, si les limes restaient exposées à l'action de l'air pendant qu'on les chauffe, on prévient cet accident en les enfermant dans un cylindre rempli de poussière de charbon. Lorsque leur température est suffisamment élevée, on les retire une à une pour les tremper.

On peut se contenter d'enduire les limes avec de la suie délayée dans de l'eau salée ou avec de la lie. On les chauffe au rouge; on les redresse si elles se sont voilées et on les trempe dans l'eau.

L'acier de cémentation est réservé à la fabrication des limes, à celle des outils et des objets de quincaillerie. Soudé au fer, il sert à armer des marteaux, des ciseaux, des enclumes. Mélangé avec d'autres aciers, ou même avec du fer, il produit des *étoffes* propres à la fabrication de tous les instrumens tranchans.

Voici l'analyse de l'acier de cémentation de la forge de Remmelsdorf, département de la Moselle. Ces analyses ont été faites par M. Vauquelin.

Carbone. . .	0,79	0,68	0,79	0,63
Silicium. . .	0,15	0,12	0,15	0,11
Phosphore. .	0,34	0,82	0,79	1,52
Fer.	98,72	98,38	98,27	97,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

L'acier naturel doit avoir à peu près la même composition. Il faudrait, pour avoir une idée juste de ces composés, analyser les aciers bruts et les mêmes aciers corroyés plusieurs fois ; car il est certain que les chauffes qu'on fait éprouver à l'acier lui enlèvent du carbone et du silicium et tendent à le ramener à l'état de fer. On ne peut donc apprécier la nature d'un acier brut par celle du même acier travaillé ou forgé.

1699. *Acier fondu.* C'est le plus homogène de tous. Il s'obtient, en effet, en soumettant l'acier de cémentation à une fusion parfaite. La trempe dans l'eau lui donne une grande dureté, jointe à une grande ténacité, ce qui le rend propre à former des burins et des ciseaux capables de couper le fer, l'acier et la fonte. Il prend un très-beau poli, ce qui le rend préférable à tous les autres pour la belle

coutellerie fine. L'emploi de l'acier fondu dans le commerce ne remonte guère au delà de 1750.

On fabrique quelquefois un acier de seconde fusion. Il se prépare en fondant une seconde fois de bon acier fondu. Il en résulte un produit plus homogène, capable d'acquérir un poli très-éclatant.

Depuis quelques années, on est parvenu à préparer des aciers fondus qui ont la propriété de se souder sur eux-mêmes et avec le fer.

L'acier fondu présente quelquefois une propriété remarquable et précieuse. Il se trempe très-dur par la seule action de l'air. Il suffit de le chauffer au rouge et de le laisser refroidir au contact de l'air. Cet effet s'obtient même en le forgeant à froid assez violemment, de manière à l'échauffer et le laissant ensuite refroidir. MM. Poncelet sont parvenus, dès 1819, à fabriquer en grand et à volonté cette variété remarquable d'acier.

Il paraît qu'en soumettant l'acier à la fusion, on lui fait perdre beaucoup de silicium et un peu de carbone; c'est au moins ce qui résulte de la comparaison des analyses ci-dessus avec celles qui suivent. Il est nécessaire même d'observer que les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des aciers admettent souvent plus de carbone que n'en a trouvé Vauquelin. A la vérité, les procédés employés jusqu'à M. Gay-Lussac méritent peu de confiance.

Voici l'analyse de quelques aciers fondus, par M. Gay-Lussac.

	Anglais, 1re qualité.	Isère.	Français, 1re qualité.	Français, 2e qualité.
Carbone. . .	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicium. . .	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphore. .	0,03	0,08	0,07	0,11
Fer.	99,32	99,27	99,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

1700. *Acier damassé.* On désigne sous ce nom une

variété d'acier qui laisse paraître une sorte de moiré quand on attaque sa surface au moyen d'un acide faible. Les lames des sabres orientaux sont souvent faites avec un acier damassé fabriqué par des procédés qui ne nous sont pas connus. Voici ce qu'en dit Tavernier :

« L'acier susceptible d'être damassé, vient du royaume » de Golconde; il se trouve dans le commerce en pains de » la grosseur d'un pain d'un sou ; on les coupe en deux » pour voir s'ils sont de bonne qualité, et avec chacune des » des deux moitiés on fait une lame de sabre. »

Il résulte de cette description que l'acier en question est en culots fondus. On va voir, en effet, que l'acier damassé est toujours un acier fondu.

M. Bréant a obtenu un bel acier damassé, en fondant 100 parties de fer doux et 2 parties de noir de fumée.

100 parties de limaille de fonte grise et 100 de la même limaille grillée ont produit aussi un bel acier damassé. Les fontes les plus noires réussissent le mieux.

M. Bréant a parfaitement constaté que l'acier ne prend le damassé qu'autant qu'il a été refroidi lentement après la fusion. Si on le coule en lingots, il ne se damasse pas. Le damassé résulte donc d'une cristallisation régulière, que l'acide met à découvert et qui résiste aux chauffes nécessaires pour forger l'acier.

En général, l'acier damassé est difficile à forger; c'est une conséquence de sa texture cristalline. Chauffé à blanc, il s'émiette sous le marteau; au rouge cerise, il casse. Il y a donc une température favorable à saisir : voilà pourquoi cet acier ne peut être manié que par des ouvriers très-habiles. La manière d'étirer l'acier exerce, du reste, une grande influence sur la configuration des dessins.

M. Bréant regarde l'acier damassé comme un mélange d'acier ordinaire et d'un carbure de fer régulièrement cristallisé. Il est bien probable, en effet, que, par le refroidissement lent, la masse s'est partagée en fonte blanche

cristallisée et en acier ordinaire. On ne voit pas qu'il puisse en être autrement.

On suppose, toutefois, que l'acier damassé ainsi préparé ne contient que du fer et du carbone, ou du silicium. Mais il serait possible qu'il contînt aussi de l'aluminium dû à la réduction de l'argile des creusets. Telle est la nature d'un acier damassé de l'Inde, qui est connu sous le nom de *Wootz*. Cet acier se fabrique à Bombay. L'aluminium y a été reconnu par M. Faraday. Voici son analyse par M. Gay-Lussac.

	Wootz brut.	Id. forgé.
Carbone.	1,407	0,957
Silicium.	0,120	0,000
Aluminium. . .	0,948	0,000
Fer.	97,525	99,043
	100,000	100,000

Ces analyses, tout en confirmant le résultat obtenu par M. Faraday, s'accordent avec le point de vue adopté par M. Bréant. En effet, s'il existe de l'aluminium dans l'acier brut, comme on n'en retrouve plus dans l'acier forgé, il paraît clair que le damassé ne tient pas à sa présence. L'aluminium et le silicium se sont oxidés à la forge.

M. Faraday, pour imiter le wootz, chauffe d'abord du fer et du charbon, ce qui fournit un carbure de fer très-carburé. Il mêle celui-ci avec de l'alumine, chauffe fortement le mélange et produit ainsi un alliage de fer et d'aluminium. Il combine ensuite cet alliage à des quantités convenables d'acier ordinaire. Mais ce traitement ne paraît pas nécessaire. Ce qu'il faut voir dans le wootz, c'est un acier fondu très-pur et refroidi lentement. Quoi qu'il en soit, voici les analyses des produits employés par M. Faraday.

	Fer carburé.	Fer aluminé.
Fer.	94,36	96,6
Carbone.	5,64	indéterminé.
Aluminium.	0,00	3,4
	100,0	100,0

On mêle le fer aluminé avec huit fois son poids au moins, et vingt fois au plus de bon acier. Il en résulte un acier semblable au wootz.

MM. Stodart et Faraday ont fait diverses expériences sur les autres alliages de l'acier. Il en résulte qu'on peut améliorer la qualité de l'acier, en l'alliant à divers métaux.

L'acier allié avec 1/500 d'argent, donne un alliage plus dur que le meilleur acier fondu. Quand on augmente la proportion de l'argent, ce métal ne se combine pas, et se dispose en fibres que les acides mettent à découvert.

L'acier allié avec 1/100 de nickel donne un produit très-dur prenant un beau poli, et capable de se damasser par l'action des acides; c'est cet acier que M. Fischer de Schaffouse livre au commerce sous le nom d'acide météorique.

L'acier allié avec 1/100 ou 3/100 de chrôme donne un produit très-dur, aussi malléable que le fer; il se damasse parfaitement. Cet alliage, découvert par M. Berthier, se fabriquait en grand dans les environs de Liége, il y a peu de temps.

L'acier allié avec 1/100 ou 3/100 de platine fournit des résultats analogues. M. Bréant a fabriqué de belles lames damassées avec cet alliage.

On peut varier beaucoup ces alliages, et il en est qui prennent un si beau poli, que MM. Stodart et Faraday les recommandent pour la fabrication des miroirs métalliques. Voici la densité de quelques-uns de ces alliages.

Wootz non battu, de Bombay.	7,665
Id. *tilted*, de Bombay.	7,670
Id. en pain du Bengale.	7,730
Id. fondu et forgé du Bengale.	7,787
Fer météorique forgé.	7,965
Fer et 3 pour 100 de nickel.	7,804
Fer et 10 pour 100 de nickel.	7,849
Acier et 10 pour 100 de platine (*miroir*). .	8,100
Acier et 10 pour 100 de nickel (*miroir*). .	7,684
Acier et 1 pour 100 d'or, forgé	7,870
Acier et 2 pour 100 d'argent forgé.	7,808
Acier et 1,5 pour 100 de platine, forgé. .	7,732
Acier et 1,5 pour 100 de rhodium, forgé .	7,795
Acier et 3 pour 100 de nickel, forgé. . . .	7,450
Platine 50 et acier 50, non forgé.	9,862
Platine 90 et acier 20, non forgé. . . .	15,880

Sels de fer.

1701. Les deux oxides de fer simples jouent le rôle de base et forment des sels très-différens par leurs propriétés. Toutefois, les uns et les autres ont un goût doucereux et astringent. Le cyanure jaune de potassium et de fer produit dans leurs dissolutions un précipité d'une couleur bleue, ou bien un précipité blanc qui passe au bleu par le contact de l'air. Le gaz hydrogène sulfuré n'en précipite pas un sulfure métallique; mais l'hydrosulfate de potasse forme de suite un précipité noir de sulfure de fer.

Il paraît que les deux oxides de fer constituent facilement des sels doubles qui se rencontrent fréquemment parmi les composés naturels. Le protoxide de fer est une base énergique, mais le peroxide est une base faible.

1702. *Sels de protoxide de fer.* Les sels de protoxide de fer ont toujours une réaction acide. Ils possèdent une couleur vert bleuâtre, qui passe au vert éméraude clair,

quand ils sont acides. Ils ont un goût particulier, d'abord doucereux, puis astringent; la plupart sont solubles dans l'eau; ceux qui ne sont pas solubles dans l'eau se dissolvent facilement dans l'acide hydrochlorique. Leur dissolution aqueuse absorbe le deutoxide d'azote et devient brun foncé ou noire. La teinture de noix de galle ne l'altère pas, quand on abrite le mélange du contact de l'air.

Le cyanure jaune de potassium et de fer y forme un précipité blanc verdâtre qui devient bleu au contact de l'air. Le cyanure rouge de potassium et de fer y produit sur-le-champ un précipité d'un bleu intense et pur. Leur dissolution se trouble à l'air et dépose une ocre jaune, qui est un sous-sel de peroxide de fer. La liqueur restante prend une couleur vert pré due à la formation d'un sel double de protoxide et de peroxide de fer, qui résiste bien mieux à l'action de l'air que le sel simple de protoxide.

A ces propriétés, qui sont caractéristiques, il faut ajouter les suivantes. La potasse et la soude produisent dans les sels de protoxide de fer un précipité d'hydrate de protoxide d'un blanc sale, qui devient bientôt bleu, puis jaune au contact de l'air. Cette réaction est due à la formation de l'oxide composé de fer qui est bleu noir à l'état d'hydrate et qui devient jaune en passant à l'état de peroxide de fer. L'ammoniaque produit le même effet, mais il ne fait éprouver à ces sels qu'une décomposition partielle. Il reste en dissolution du protoxide de fer sous forme de sel double, ou bien en combinaison avec l'ammoniaque. Les carbonates alcalins y forment un précipité blanc de carbonate de protoxide. Celui-ci produit, sous l'influence de l'air, les mêmes phénomènes que l'hydrate de protoxide et devient comme lui bleu, puis jaune en absorbant l'oxigène et perdant son acide carbonique. Le phosphate de soude y produit un précipité blanc.

Le chlore, le brôme font passer les sels de protoxide de fer à l'état de sels de peroxide. L'acide nitrique et en

général les acides qui perdent facilement leur oxigène produisent le même effet. Ces sels décomposent subitement les dissolutions d'or; ils produisent un précipité d'or métallique et passent à l'état de sels de peroxide. Le même effet s'obtient avec les sels d'argent et de palladium.

1703. *Sels de peroxide de fer.* Les sels de peroxide de fer ont toujours une réaction très-acide. Ils possèdent une couleur jaune rouge, un goût âpre, astringent et un peu sucré. Beaucoup d'entre eux sont insolubles dans l'eau, mais ils sont tous solubles dans l'acide hydrochlorique. Ainsi que la plupart des bases faibles, le peroxide de fer a une grande tendance à former des sels avec excès de base qui sont tous insolubles; d'où résulte que ses sels neutres sont souvent incomplètement décomposés par les alcalis.

Le cyanure jaune de potassium et de fer forme un précipité d'une belle couleur bleu foncé dans les sels de peroxide de fer; le cyanure rouge de potassium et de fer en fonce la teinte sans y produire de précipité. Le sulfocyanure de potassium les colore en rouge de sang très-vif. Le succinate ou le benzoate d'ammoniaque y forment des précipités d'un jaune brun de succinate ou de benzoate de peroxide de fer. La teinture de noix de galle y développe une couleur noire très-intense.

Les dissolutions de ces sels, à l'état neutre, ont une couleur foncée d'un brun rouge, qu'un excès d'acide fait passer au jaune clair. Les alcalis les décomposent complètement et en précipitent un hydrate de couleur jaune rougeâtre. Les sels neutres sont décomposés, quand ils sont en dissolutions étendues d'eau et qu'on les porte à l'ébullition. Il se précipite un sel avec excès de base, et le liquide retient un excès considérable d'acide.

Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque les décomposent complètement, en donnant naissance à de l'hydrate de peroxide de fer. Il se dégage du gaz carbonique. L'hydrogène sulfuré les ramène à l'état de sels de

protoxide ; il se dépose du soufre. Le protochlorure d'étain produit le même effet, en passant à l'état de bichlorure d'étain.

Les sels de peroxide de fer constituent facilement des sels doubles.

Sulfates de fer.

Il existe un sulfate neutre de protoxide. On connaît un sulfate neutre et plusieurs sulfates basiques de peroxide.

1704. *Sulfate de protoxide de fer.* Le sulfate de protoxide de fer était connu sous les noms de *couperose verte*, *vitriol vert* et *vitriol de fer.* On l'obtient facilement en mettant du fer en excès, en contact avec de l'acide sulfurique faible et chaud. Par le refroidissement, la dissolution cristallise. 100 parties de fer exigeraient pour se dissoudre 183 parties d'acide sulfurique à 66°. Vitalis recommande d'employer seulement 150 ou 160 parties d'acide et de les étendre de trois fois leur poids d'eau. Quand les circonstances l'exigent on se sert de ce procédé, pour préparer le sulfate de fer en grand, mais alors c'est l'acide des chambres qu'on emploie et non l'acide concentré. Ce sel s'obtient sous la forme de prismes rhomboïdaux transparens, d'une couleur vert bleuâtre faible; il tombe en efflorescence dans un air sec et sa surface devient d'abord blanche. Mais, à cette altération, en succède bientôt une autre et la poussière superficielle devient jaune, en raison de l'action du gaz oxigène qui le transforme en sous-sel de peroxide. Exposé à la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation et se réduit en perdant cette eau en sulfate anhydre blanc et pulvérulent. Celui-ci ne se dissout ensuite que lentement, dans l'eau; mais à la longue il y reprend ses propriétés primitives. Mis en contact à froid avec l'acide sulfurique concentré, le sulfate cristallisé blanchit subitement, en perdant son eau de cristallisation. L'alcool produit le même effet. Il précipite même ce sel

de sa dissolution aqueuse, sous la forme d'une poudre d'un blanc verdâtre sale. Ce sulfate est insoluble dans l'alcool.

Il est formé de

1 at. protoxide de fer	439,21	46,71	100
1 at. acide sulfurique	501,16	53,29	
1 at. sulfate sec	940,37	58,14	100
12 at. eau	675,00	41,86	
1 at. sulfate cristallisé	1615,37		

Le sel cristallisé contient presque toujours un peu plus d'eau. M. Berzélius en a trouvé 45 pour cent, et M. Mitscherlich 44 pour cent. Cette différence tient sans doute, à la présence d'un peu d'eau interposée.

Exposé à l'action d'une température élevée, ce sel se transforme d'abord en sulfate anhydre, puis il perd une portion de son acide qui se décompose et il passe ainsi à l'état de sous-sel de peroxide. Ce dernier se détruit à son tour et laisse enfin, après l'expulsion de l'acide, de l'oxide rouge de fer, qu'on nomme *colcothar*. Cette opération s'exécute en grand pour la préparation de l'acide sulfurique fumant; le résidu prend alors le nom de rouge anglais ou rouge de Prusse.

100 parties d'eau dissolvent, à diverses températures, d'après Brandes et Firnhaber, les quantités suivantes de sulfate de protoxide de fer cristallisé.

Températ.	10°	15°	25°	33°	46°	60°	84°	90°	100°
Sulfate.	60	96	114	151	227	263	270	370?	333

La densité du sulfate cristallisé est de 1,8; celle du sulfate anhydre est égale à 2,64.

Les dissolutions de sulfate de protoxide de fer absorbent, comme celles de tous les sels de protoxide de fer, une assez grande quantité de deutoxide d'azote. C'est

presque toujours sur ce sel que ce phénomène a été étudié. Dès qu'on met ces deux substances en contact, le gaz est absorbé et la dissolution devient d'un brun foncé, pourvu qu'on ait soin d'opérer à la température ordinaire.

Cette dissolution de deutoxide d'azote, étant exposée à l'air, en absorbe l'oxigène et il s'y forme de l'acide nitrique. On a proposé de s'en servir pour analyser l'air, mais en agitant plus long-temps qu'il ne faut pour absorber le gaz oxigène, il se dégage de l'azote, et on obtient un résultat incertain. Il faudrait donc observer l'instant de la plus grande diminution du volume de l'air et interrompre l'opération dès que ce volume commence à augmenter.

Davy a trouvé qu'une dissolution de protosulfate de fer, d'une densité de 1,4, absorbe 68/1000 de son poids de deutoxide d'azote; qu'il s'en dégage par l'ébullition 48/1000 sans altération, et que les 12/1000 restans sont décomposés en même temps qu'une certaine quantité d'eau : il se produit de l'ammoniaque et un sous-sulfate de peroxide de fer insoluble.

L'acide sulfurique ne forme pas facilement avec le protoxide de fer des sels acides ou des sels avec excès de base; car le précipité blanc qu'on obtient en versant de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution saturée de protosulfate, n'est autre chose que le sulfate anhydre en poudre cristalline, blanche. Le précipité blanc sale que l'on produit en versant de la potasse caustique dans la même dissolution est de l'hydrate de protoxide. Cependant, quand on met une quantité de base insuffisante pour saturer tout l'acide, il se produit évidemment un sous-sel.

1705. Ce sel se prépare en grand au moyen du sulfure de fer naturel ou plutôt au moyen de schistes pyriteux mélangés de lignite. En général, on combine leur exploitation de manière à préparer à la fois, du sulfate de fer et de l'alun.

On dispose le schiste en tas pyramidaux sur une aire en terre, inclinée et fortement damée; l'eau de pluie qui tombe sur la masse ou bien celle qu'on y verse exprès, découle par de petits canaux en bois qui la dirigent dans des réservoirs.

Il faut six mois, pour que le sulfure soit effleuri convenablement. Dans les premiers temps, on arrose la masse tous les huit jours; à la fin, on l'arrose de quinze en quinze jours. On emploie toujours la même eau pour l'arrosement, à moins qu'elle ne soit concentrée, au point de marquer 20 ou 25° de l'aréomètre de Baumé. Dans ce dernier cas, elle est mise de côté, pour l'évaporation, et on la remplace par de nouvelle eau.

Il est très-utile de remuer les tas. On le fait tous les mois. Les parties intérieures se trouvent ainsi ramenées au contact de l'air.

Au bout de six mois, on porte la matière dans des caisses ou des fosses de lavage et on la lessive par le procédé que les salpétriers mettent en usage pour les plâtras. On verse donc sur la masse de la lessive à 15°, puis de la lessive à 8°, enfin de l'eau pure.

Le résidu est remis en tas. On le traite comme la première fois, et au bout de six mois, on le lave de nouveau. Quelquefois, on lui fait subir une troisième exposition. Quand il ne rend plus assez de sulfate de fer, on le grille et on le traite pour alun.

Les lessives à 20 ou 25° sont soumises à l'évaporation dans des chaudières de plomb. On les concentre jusques à 40°. Il faut éviter d'aller au delà, car il pourrait se former du sulfate anhydre qui se déposerait au fond de la chaudière. Si l'on s'aperçoit que la dissolution soit trop acide, il est bon de mettre des débris de ferrailles dans la chaudière, pendant l'évaporation.

Celle-ci étant terminée, on porte la liqueur dans une cuve, où elle demeure en repos pendant douze heures. Au

bout de ce temps, on la décante dans les cristallisoirs.

En ajoutant du sulfate de potasse à l'eau-mère, on peut en retirer de l'alun.

Quand la pyrite employée renferme du cuivre pyriteux, la dissolution elle-même contient une quantité plus ou moins grande de sulfate de cuivre. On jette alors dans les réservoirs des débris ou rognures de fer, pour décomposer ce sulfate; le cuivre se précipite et prend le nom de *cuivre de cémentation*. On fait ensuite évaporer, comme à l'ordinaire, la dissolution ferrugineuse.

Le sulfate de fer fabriqué en grand n'est point pur; il contient souvent des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie ou de chaux. Il est facile de le débarrasser du cuivre au moyen du fer; il est plus difficile de le purifier des autres sels qui se mêlent avec le vitriol, pendant qu'il cristallise. Mais c'est surtout à la présence d'un sel double particulier, encore mal connu, que le vitriol vert doit ses variations. C'est un sulfate de protoxide et de peroxide de fer. Dans le commerce, on trouve donc deux sortes de vitriol; l'un, qui est de couleur vert pré, en gros cristaux et dont la surface se recouvre moins facilement d'un dépôt ocreux; l'autre, qui est d'un vert clair, se trouve mélangé habituellement de portions effleuries ou couvertes de sous-sulfate de peroxide. Le premier contient à la fois du protoxide et du peroxide, et le dernier est du sel simple de protoxide. En passant à l'état de sel double, celui-ci s'effleurit et s'oxide à la surface. Le sel d'une couleur foncée est ordinairement moins acide que l'autre. Pour corriger la nuance de ce dernier, on l'arrose quelquefois avec une dissolution de sel marin ou avec une dissolution de tannin. Mais ces moyens en changent la couleur, sans lui ôter son acidité.

1706. *Sulfate neutre de peroxide de fer.* Pour obtenir le sulfate de peroxide de fer, on mêle le vitriol vert avec une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié de celle qu'il

contient ; on chauffe ce mélange jusqu'à l'ébullition, en y ajoutant de petites portions d'acide nitrique, tant qu'il y a dégagement de deutoxide d'azote. On le produit aussi en versant de l'acide sulfurique concentré sur du peroxide de fer et remuant bien le mélange : la masse s'échauffe pendant cette opération ; on la chauffe ensuite pour chasser l'excès d'acide. Ce sel se dissout dans l'eau, la colore en rouge, et laisse après l'évaporation une masse saline, déliquescente, d'un jaune clair. Ce sel se dissout aisément dans l'alcool ; le gaz hydrogène sulfuré le réduit à l'état de sulfate acide de protoxide.

Sulfate acide de peroxide de fer. Il s'obtient facilement par le mélange de 4 parties du sel neutre avec 1 partie d'acide sulfurique concentré ; le sel acide se précipite sous forme d'une poudre blanche ; il cristallise au bout de quelque temps, en cristaux réguliers et incolores, si l'acide qu'on emploie est convenablement affaibli.

Sous-sulfates de peroxide de fer. L'un d'eux est employé dans la peinture sur porcelaine et dans la peinture sur verre. Il se forme en précipitant une dissolution de sulfate neutre de peroxide, par un alcali caustique mis en quantité insuffisante pour décomposer tout le sel. On l'obtient aussi, en exposant à l'air une dissolution de sulfate neutre de protoxide de fer. Il se présente alors sous la forme d'une poudre jaune. Ce sel se décompose au feu en perdant son eau, puis son acide.

C'est encore le même sel que l'on obtient, en traitant le sulfate de protoxide de fer par la chaleur. Dès qu'il a perdu son eau de cristallisation, il commence à se transformer en sous-sulfate. C'est enfin ce produit qui se forme, par la décomposition spontanée des dissolutions aqueuses d'alun basique de fer.

Dans tous ces cas, il se produit un sulfate tribasique de peroxide, dont voici la composition.

1 at. peroxide	978	53,5
1 at. acide sulfurique	501	27,8
6 at. eau	336	18,7
	1815	100,0

M. Soubeiran a étudié récemment l'action des carbonates alcalins sur le sulfate neutre de peroxide de fer, et il a été conduit à des observations intéressantes. Ces carbonates, ajoutés peu à peu, déterminent la production d'un précipité de carbonate de peroxide de fer, et il se produit en même temps un alun de fer et de potasse ou de soude. Si on laisse le précipité et la liqueur en contact, le précipité se dissout très-promptement, et l'acide carbonique se dégage. L'alun de fer se trouve ainsi ramené à l'état d'alun avec excès de base.

Quand on a versé assez de carbonate alcalin pour transformer tout le sulfate de fer en alun basique, on peut déterminer, par une nouvelle addition de carbonate, le dépôt d'un sulfate basique. Celui-ci contient :

3 at. peroxide de fer	2934	61,4
1 at. acide sulfurique	501	10,5
12 at. eau	1344	28,1
	4779	100,0

Enfin, si, dans une dissolution de sulfate neutre de peroxide de fer médiocrement étendue, on ajoute du carbonate de chaux ou de la chaux éteinte jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent, la liqueur retient un autre sulfate basique de fer qui est formé de :

2 at. acide sulfurique	50,65
1 at. peroxide de fer	49,35
	100,00

Ce sel ne tarde point à se décomposer. Il se précipite un sel plus basique et la liqueur contient de nouveau un sulfate neutre.

Alun de fer.

1707. C'est un double sulfate de peroxide de fer et d'un alcali, qui est isomorphe avec l'alun ordinaire. Celui qui a la potasse pour base est formé de :

1 at. potasse	587	9,1
1 at. peroxide de fer	978	15,2
4 at. acide sulfurique	2004	32,2
48 at. d'eau	2688	43,5
	6257	100,0

L'alun à base de potasse et de fer est très-soluble dans l'eau, et pas du tout dans l'alcool. Il cristallise en octaèdres transparens, de couleur jaune-rougeâtre. Il prend souvent naissance dans les analyses, et tout porte à croire qu'il offrira un jour de précieuses ressources à l'art de la teinture.

Alun basique. Quand on traite par la potasse une dissolution d'alun de fer et de potasse, et qu'on s'arrête dès qu'il s'y forme un précipité permanent, la liqueur devient très-foncée. Soumise à une évaporation spontanée, elle fournit des cristaux en prismes réguliers à six pans, transparens, et d'un brun jaunâtre. Ils sont formés de :

Peroxide de fer	20,2	1 at.
Potasse	24,3	1 at.
Acide sulfurique	41,4	3 at.
Eau	14,1	6 at.
	100,0	

L'eau décompose ces cristaux ; elle en précipite du sulfate tribasique de fer, et il reste de l'alun de fer ordinaire. Ils sont solubles, au contraire, sans altération, dans la dissolution concentrée de l'alun de fer neutre.

Quand on traite l'alun de fer ammoniacal par l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité permanent dans la dissolution, on obtient une liqueur foncée

qui peut fournir des cristaux, par une évaporation spontanée. Ces cristaux sont formés de :

Peroxide de fer	23,75	1 at.
Ammoniaque	10,30	2 at. 8 vol.
Acide sulfurique	49,20	4 at.
Eau	16,75	6 at.
	100,00	

Alun de plume.

1708. On désigne depuis long-temps, sous ce nom, un minéral curieux qui se présente en faisceaux fibreux d'un beau blanc et luisans comme la soie. Les fibres sont capillaires, courbées ou droites, longues, flexibles et cotonneuses. Il a une saveur styptique très-forte. La moindre chaleur le fait entrer en fusion; il perd ensuite de l'eau, puis de l'acide sulfurique, du gaz sulfureux, de l'oxigène, et il reste un résidu rouge foncé formé d'alumine et de peroxide de fer.

Il se dissout immédiatement dans l'eau froide, qu'il colore peu. En ajoutant de l'acide nitrique à la liqueur, il se dégage du deutoxide d'azote, et la dissolution prend la teinte rouge des sels de peroxide de fer. Il contient

	Théorique.	Klaproth.	Berthier.
1 at. alumine	11,2	15,25	8,8
1 at. protoxide de fer	7,7	7,50	12,0
4 at. acide sulfurique	35,2	77,25	34,4
4 at. eau	45,9		44,0
	100,0	100,00	99,2

Comme on voit, les deux analyses diffèrent entre elles quoique faites sur des produits doués de caractères extérieurs identiques. Elles ne s'accordent pas non plus avec la composition qu'aurait l'alun de plume, en le supposant analogue aux aluns ordinaires. Il serait facile de former ces produits par l'union des deux sulfates, si on voulait les étudier.

Sulfite de protoxide de fer.

1709. Le sulfite de protoxide de fer s'obtient en versant une dissolution d'acide sulfureux sur un précipité récent de carbonate de protoxide de fer. On obtient ainsi une dissolution brunâtre qui, lorsqu'elle est concentrée, est précipitée par l'alcool. Ce sel n'a pas été examiné.

Hyposulfite de protoxide de fer.

1710. On obtient cet hyposulfite, en faisant dissoudre du fer métallique dans de l'acide sulfureux liquide. Cette dissolution a lieu sans dégagement de gaz, elle est d'abord brune, et devient ensuite verte. On ne parvient point à la faire cristalliser par l'évaporation; elle forme au contraire alors une masse glutineuse d'un blanc sale. Abandonnée à l'air libre, elle dépose une ocre rouge, et il cristallise du sulfate de protoxide de fer. Exposée à l'air plus long-temps, sa dissolution se transforme enfin en sulfate de peroxide de fer. Les acides en dégagent de l'acide sulfureux, et précipitent en même temps du soufre.

On produit encore un hyposulfite, et très-facilement, en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans de l'eau où l'on a mis en suspension du sulfure de fer hydraté, du volcan de Lémery, par exemple. La liqueur se colore en vert, et fournit des cristaux d'hyposulfite par une douce évaporation. Quand la dissolution est concentrée, et qu'on la porte à l'ébullition, elle se décompose, et il s'en précipite une quantité très-considérable de sulfure de fer hydraté.

Ces hyposulfites de fer n'ont pas été analysés.

Sélénite de protoxide de fer.

1711. L'acide sélénieux n'attaque presque pas le fer. Celui-ci prend une couleur de cuivre, en se couvrant d'une couche mince de sélénium, et la réaction s'arrête.

Une dissolution d'un sel de protoxide de fer, traitée par un sélénite alcalin neutre, fournit un précipité blanc qui

est le sélénite de protoxide de fer. Celui-ci, étant exposé à l'air, commence bientôt à se colorer, d'abord en gris, ensuite en jaune, à mesure que l'air agit sur lui. Seché, il est blanc jaunâtre. L'acide hydrochlorique versé sur le sélénite de fer nouvellement formé, le décompose entièrement, surtout à l'aide de la chaleur, en laissant du sélénium pour résidu. Le protoxide de fer réduit une partie de l'acide sélénieux, en passant à l'état d'oxide rouge de fer, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique avec une partie d'acide sélénieux non décomposé.

Bisélénite de protoxide de fer. Le bisélénite se forme lorsqu'on fait dissoudre le sel précédent dans l'acide sélénieux, ou lorsqu'on mêle un sel à base de protoxide de fer avec un bisélénite soluble. Le bisélénite de fer est peu soluble et ne tarde pas à se déposer. Si on chauffe une dissolution de bisélénite, il se décompose et donne un précipité brun : c'est du sélénite à base d'oxide rouge mêlé de sélénium réduit.

Sélénite de peroxide de fer.

1712. Il s'obtient par double décomposition ; c'est une poudre blanche qui devient un peu jaunâtre en séchant. Chauffé, il perd son eau de combinaison et devient rouge ; à une température plus élevée, l'acide se sublime et peut en être entièrement chassé.

Si on fait dissoudre du fer métallique dans un mélange bouillant d'acide sélénieux et d'eau régale, en prenant garde que tout l'acide nitrique ne soit point décomposé, le liquide dépose pendant le refroidissement sur les parois du vaisseau, un sel de couleur vert pistache sous la forme d'une cristallisation feuilletée. Il paraît que c'est un bisélénite de peroxide de fer. Il ne se dissout point dans l'eau, mais bien dans l'acide hydrochlorique, qui prend une couleur orange. Exposé à une température élevée, ce sel donne d'abord son eau de combinaison et paraît noir ; mais

il devient rouge comme du colcothar, par le refroidissement. En augmentant la température, il laisse dégager de l'acide sélénieux, sans aucune trace de sélénium réduit; il reste de l'oxide rouge de fer.

Si on fait digérer l'un de ces sélénites avec de l'ammoniaque caustique, il se forme du sélénite d'ammoniaque, et il reste un sous-sélénite rouge. Ce sous-sel se décompose au feu et laisse l'oxide pur. C'est un sélénite bi-basique formé de 52 parties d'acide sur 48 parties d'oxide.

Nitrates de fer.

1713. On forme ordinairement les nitrates de fer, en dissolvant à froid du fer dans de l'acide nitrique affaibli: on obtient d'abord une dissolution d'un brun sale, parce que ce sel, ainsi que le sulfate, dissout le deutoxide d'azote; mais la dissolution se décompose d'elle-même, en peu de temps, et il se dépose un sous-sel à base de peroxide.

L'acide nitrique très-faible, à 5°, par exemple, ne donne naissance qu'à un sel composé à base de protoxide et de peroxide. Si l'acide est à 12° ou 15°, on n'obtient que du nitrate de peroxide. Quand il est plus concentré, le sel qui se forme est encore à base de peroxide; mais la chaleur dégagée est telle, qu'il se dépose à l'instant même en partie, à l'état de sous-sel. Avec un acide qui marque 36 ou 40°, le fer ne se dissout presque pas. La majeure partie se transforme en sous-sel insoluble.

On ne peut obtenir le nitrate neutre de peroxide qu'en dissolvant, à froid, l'hydrate de peroxide dans l'acide nitrique. Le nitrate neutre de protoxide se prépare par double décomposition au moyen du nitrate de barite et du sulfate de protoxide de fer. Ce dernier sel peut se préparer encore en traitant le sulfure de fer hydraté par l'acide nitrique affaibli. Il se dégage du gaz hydrogène sulfuré, et l'on obtient une dissolution verdâtre claire; ce nitrate

de protoxide a peu de fixité; car la moindre élévation de température le transforme en sous-sel de peroxide.

Le nitrate de peroxide de fer étant évaporé, donne une masse saline brun rouge, très-soluble dans l'eau ou l'alcool, et déliquescente. Une température peu élevée le décompose en un sel avec excès de base, qui se détruit lui-même complètement au feu et laisse de l'oxide de fer. Vauquelin a obtenu ce nitrate en prismes rectangulaires incolores; ces cristaux, très-déliquescens, donnaient à l'air un liquide brun rouge.

Le sous-nitrate de peroxide s'obtient en précipitant incomplètement du nitrate neutre par un alcali, ou en faisant bouillir une dissolution neutre et étendue d'eau, ou enfin en faisant digérer du nitrate de fer avec un peu plus de fer qu'il n'en peut dissoudre. Ce sel est gélatineux; il est en partie soluble dans l'eau pure, en sorte qu'on ne peut pas le laver sur le filtre; car il forme alors un liquide rouge qui filtre avec une lenteur extrême. Il existe un autre sous-sel qui n'a pas été examiné.

Lorsqu'on précipite une dissolution de nitrate d'oxide de fer par du carbonate de potasse en excès, le précipité se redissout, et l'on obtient une liqueur rouge que l'on nomme *teinture ferro-alcaline de Stahl.*

Phosphate de protoxide de fer.

1714. Le phosphate de protoxide de fer est insoluble dans l'eau. Il se dissout très-bien dans les acides concentrés; mais quand on étend la liqueur d'eau, il se précipite au bout de quelque temps. Les alcalis, employés même en excès, produisent dans ces liqueurs acides un dépôt immédiat de phosphate de fer non altéré ou ramené seulement à l'état d'un sous-phosphate vert grisâtre. On l'obtient en précipitant le sulfate de protoxide par un phosphate neutre. Le précipité est blanc; mais il prend à l'air une couleur bleu foncé. Ce sel est transformé alors en

un double phosphate de protoxide et de peroxide de fer avec excès de base.

On rencontre souvent le phosphate bleu dans la nature.

Le phosphate de protoxide de fer se fond aisément au chalumeau, et forme, après le refroidissement, une masse cristalline.

Voici l'analyse de divers phosphates naturels cristallisés ou cristallins :

	De St.-Agnès en Cornouailles (1).	D'Anglar (2) (Haute-Vienne).	De Bodenmais (3).
Protoxide de fer. . . .	41,23	56,0	41
Acide phosphorique. . .	31,18	27,3	26,4
Eau.	27,48	16,5	31,0
	99,89	99,8	98,4

Voici l'analyse de quelques phosphates bleus, terreux :

	D'Allegras (2) (Haute-Loire).	De l'Ile de France (4).	D'Eckarts-Berga (5).	De Hillen-trup (6).
Protoxide de fer. . .	43,0	41,25	47,5	43,7
Protoxide de mang.	0,3	0,00	0,0	0,0
Acide phosphorique.	23,1	19,25	32,0	30,3
Eau..	32,4	31,25	20,0	25,0
Alumine.	0,6	5,00	0,0	0,7
Silice..	0,0	1,00	0.0	0,3
	99,4	97,75	99,5	100,0.

Bien que plusieurs de ces analyses se laissent représenter par des formules, il serait nécessaire de distinguer dans l'analyse l'acide phosphorique de l'acide pyrophosphorique, ainsi que le peroxide du protoxide de fer, pour que les formules fussent exactes.

On analyse généralement ces minérais, en les dissolvant dans l'eau régale, saturant l'excès d'acide, et versant dans la liqueur un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque. Le fer et le manganèse se transforment en sulfures, et l'acide phosphorique passe dans la liqueur.

(1) Stromeyer. (2) Berthier. (3) Vogel. (4) Laugier. (5) Klaproth. (6) Brandes.

Cet acide se dose à l'état de phosphate de plomb. Les sulfures étant redissous dans l'eau régale, on les sépare à la manière ordinaire. Pour doser l'eau, on chauffe le minérai, et on recueille l'eau qui s'en dégage, ainsi que le gaz hydrogène, car une portion de l'eau est décomposée par le protoxide de fer. Ces deux données suffisent.

Phosphates de protoxide de fer et de protoxide de manganèse.

1715. Le protoxide de manganèse étant isomorphe avec le protoxide de fer, on doit rencontrer de nombreuses variétés de ces sels doubles. La nature en offre plusieurs. M. Berthier a trouvé dans une d'elles :

Protoxide de fer	31,9 =	7,22	oxigène	2
Id. de manganèse	32,6 =	7,04		2
Acide phosphorique	32,8 =	16,64		5
Phosphate de chaux	3,2			
	100,5			

1716. *Huraulite*. M. Alluau a donné ce nom à un autre phosphate de fer et de manganèse qui forme de petites veinules dans le granite des environs de Limoges. La forme primitive de cette substance est un prisme rhomboïdal oblique analogue à la forme du pyroxène, et dont l'un des angles est de 62° 30. Les cristaux qu'on a observés sont très-petits ; leur couleur est jaune-rougeâtre : ils sont transparens et peu durs. La densité de l'huraulite est de 2,270 ; elle est très-fusible. D'après M. Dufresnoy, qui a décrit cette substance et qui l'a analysée ; elle se compose de :

Acide phosphorique	38,00 =	oxigène 21,0	ou bien 8	
Protoxide de fer	11,10	2,5	1	4
Protoxide de mangan.	32,85	7,2	3	
Eau	18,05	15,2	6	
	100,00			

1717. *Hétépozite*. C'est encore un double phosphate de

fer et de manganèse également découvert par M. Alluau. Il se présente en masses lamelleuses dont le clivage indique pour la forme primitive de cette substance un prisme rhomboïdal oblique sous l'angle de 100 à 101°. Sa couleur est gris-verdâtre; elle passe à la longue au violet par l'action de l'air. L'hétépozite raie le verre. Quand il a changé de couleur à l'air, il est beaucoup moins dur et bien moins dense. Sa densité, qui est de 3,542, devient 3,390 quand il a éprouvé cette altération. Les masses d'hétépozite offrent ordinairement cette substance à deux états. Au centre, elle n'est pas altérée, tandis qu'elle l'est à la surface. M. Dufresnoy, qui a décrit et analysé cette substance, y a trouvé :

Acide phosphorique	41,77	= oxigène	23,40	ou bien 6	
Protoxide de fer	34,89		7,93	2	3
Protoxide de mangan.	17,57		3,85	1	
Eau	4,40		3,90	1	
Silice	0,22				
	98,85				

Phosphate de peroxide de fer.

1718. Le phosphate de peroxide de fer s'obtient en précipitant la dissolution d'un sel de peroxide par un phosphate. Le précipité est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et qui ne s'altère pas, quand on la sèche; mais, chauffée au rouge, cette poudre perd son eau et devient brune. Elle se dissout aisément dans les acides; chauffée au chalumeau sur du charbon, elle se fond en une boule gris de cuivre; à une plus haute température, et recouverte de flux, elle est réduite par le charbon, en phosphure de fer. La présence de ce phosphate dans les minérais est fâcheuse pour l'exploitation du fer, parce que dans le haut fourneau, il se réduit en phosphure de fer, qui se combine avec la fonte. Celle-ci donne ensuite à l'affinage, un fer forgé cassant à froid,

Le phosphate de peroxide de fer avec excès de base s'obtient en faisant digérer le sel neutre avec de la potasse caustique; il reste une poudre rouge, semblable à l'oxide de fer, et qu'une nouvelle addition d'alcali n'altère plus.

Arséniate de protoxide de fer.

1719. L'arséniate de protoxide de fer s'obtient par double décomposition; il se précipite sous la forme d'une poudre blanche, qui, abandonnée à l'air, devient foncée et prend enfin une couleur vert sale.

On a trouvé près de Graul, dans le voisinage de Schwarzemberg, de l'arséniate neutre de protoxide de fer avec de l'eau de cristallisation. Il s'y rencontre en petits cristaux octaèdres réguliers, transparens et d'un vert bleu. C'est le minéral connu sous le nom de *Skorodite*. Lorsqu'on le chauffe dans un appareil distillatoire, il prend une couleur gris-foncée; il se sublime de l'acide arsénieux ou de l'arsenic, et il reste pour résidu un arséniate basique de peroxide de fer. L'arséniate d'oxidule de fer est soluble en faible proportion dans l'ammoniaque caustique : cette dissolution prend à l'air une couleur verte.

Arséniate de protoxide et de peroxide de fer.

1720. C'est un minéral assez rare. Il se présente tantôt en masses amorphes, tantôt en cubes. Sa couleur est verte; sa densité est égale à 3,0. On l'a d'abord trouvé en Cornouailles et plus tard au Brésil et à Popayan.

Ce minéral a beaucoup d'analogie avec le scorodite, mais ce n'est pas de l'arséniate pur de protoxide de fer. C'est toujours un mélange d'arséniate neutre de protoxide et d'arséniate sesquibasique de peroxide. Les proportions de ces deux sels varient et cela se conçoit, car il est probable que c'est de l'arséniate de protoxide pur, qui s'est changé en arséniate sesquibasique de peroxide, par l'action de l'air.

Voici quelques analyses de ce minéral. Le fer y est dosé

à l'état de peroxide, mais il existe en grande partie sous forme de protoxide dans le minéral.

	Villarica, au Brésil.	Loaysa, province de Popayan.	Cornouailles.
Acide arsénique. . .	50,8	45,8	37,8
Peroxide de fer. . .	34,8	31,7	39,2
Oxide de plomb. . .	0,0	0,4	0,0
Oxide de cuivre . .	trace.	trace.	0,6
Alumine.	0,6	2,6	1,7
Acide phosphorique.	0,0	0,0	2,5
Silice.	0,0	5,0	0,0
Eau	15,5	15,6	18,6
	101,7	101,1	100,4

Arséniate de peroxide de fer.

1721. L'arséniate de peroxide de fer est une poudre blanche, insoluble, qui, lorsqu'on la chauffe, perd 17,68 p. 100 d'eau, et devient rouge; l'eau y contient deux fois autant d'oxigène que la base. Lorsque cette poudre commence à rougir au feu, il se manifeste une légère déflagration, et elle prend alors une couleur plus faible, simplement jaunâtre. Ce sel est soluble dans les acides; il se dissout également dans l'ammoniaque caustique. Mais quand il est sec, il faut quelque temps pour que la dissolution ait lieu. Cette dissolution est rouge et transparente. Abandonnée à elle-même, l'ammoniaque s'évapore, sans que le sel se précipite. Le liquide, qui est alors inodore, conserve sa transparence et se dessèche en une masse fendillée, translucide, et d'une couleur rouge de rubis. Cette masse est un sel double avec excès de base. L'eau la décompose en partie.

L'arséniate de peroxide de fer avec excès de base s'obtient en oxidant l'arséniate neutre de protoxide avec de l'acide nitrique, et faisant évaporer l'acide. On peut aussi précipiter par l'ammoniaque. Ce sel n'est point dissous ni décomposé par l'ammoniaque. En le traitant par la po-

tasse caustique, on obtient un sel avec un plus grand excès de base, dont on ne peut plus retirer l'acide par une nouvelle addition de potasse. A en juger par son aspect, ce sel se confond avec l'oxide de fer précipité par un alcali. Mais lorsqu'on le chauffe jusqu'à ce qu'il commence à rougir, il se produit une très-vive déflagration, semblable a celle qui est manifestée dans les mêmes circonstances par l'oxide de fer, l'oxide chrôme et plusieurs autres.

1722. Il existe dans la nature un sous-arséniate de peroxide de fer, connu sous le nom de *fer arséniaté résinite*. Ce sel est en dissolution dans une eau très-chargée d'acide sulfurique; il s'en dépose spontanément sous forme de croûtes brunes, à cassure conchoïde, très-éclatante. Sa poussière est jaune; sa densité égale 2,4. Mis dans l'eau, il devient rouge, transparent et vitreux.

Le fer résinite doit son origine à l'oxidation spontanée du Mispikel. La composition de ce minéral est telle, en effet, qu'il peut se transformer en acide sulfurique et en arséniate neutre de protoxide de fer. L'arséniate se dissout donc en premier lieu dans l'acide sulfurique; il se précipite ensuite à mesure que l'oxidation le fait passer à l'état d'arséniate sesquibasique de peroxide. Voici sa composition

	Stromeyer.	Laugier.
Peroxide de fer. . .	33,1	35
Oxide de manganèse.	0,6	0
Acide arsénique. . .	26,0	20
Acide sulfurique . .	10,0	14
Eau	29,2	30
	98,9	99

1723. Ces divers arséniates de fer ne peuvent s'analyser exactement qu'au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

Pour en faire l'analyse, on traite la matière par l'acide hydrochlorique bouillant. Le résidu consiste en silice pure

ou en gangue inaltérée. Dans la dissolution rendue presque neutre, on verse un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque et on filtre pour recueillir le dépôt, qu'on lave avec de l'eau chargée d'hydrosulfate d'ammoniaque.

La liqueur contient le sulfure d'arsenic ; on le précipite au moyen de l'acide hydrochlorique, et après l'avoir lavé, on l'analyse par l'eau régale. Le dépôt est plus compliqué. On le met en contact avec l'acide hydrochlorique faible qui dissout le sulfure de fer et l'alumine. Il reste du sulfure de plomb et du sulfure de cuivre, qu'on traite par l'acide nitrique pour doser ces deux métaux.

Enfin, dans la dissolution ferrugineuse, on ajoute de l'acide nitrique, on fait bouillir, et quand le fer est converti en peroxide, on précipite par l'ammoniaque. Le précipité renferme l'alumine et le peroxide de fer que l'on sépare par la potasse caustique bouillante.

Borates de fer.

1724. Le borate de peroxide de fer est une poudre jaunâtre, insoluble, qui au feu devient brune, et à une température plus élevée se fond en un verre jaune brun.

Le borate de protoxide de fer est insoluble; on l'obtient en précipitant le sulfate de fer par le borax : une grande partie de l'acide s'en va par le lavage; en général, l'acide borique manifeste une très-faible affinité pour les oxides de fer.

Carbonates de fer.

1725. L'acide carbonique se combine incontestablement avec le protoxide de fer et forme un sel neutre insoluble très-répandu dans la nature et un sel acide soluble qui fait partie de quelques eaux minérales.

Il ne produit, au contraire, avec le peroxide que des combinaisons éphémères et que l'eau décompose aisément. On en a long-temps même nié l'existence ; il paraît tou-

tefois qu'il peut se former des carbonates de peroxide avec un grand excès de base.

1726. *Carbonate de peroxide de fer.* On connaît, sous le nom de *safran de mars apéritif*, un produit qui s'obtient en décomposant le sulfate de protoxide de fer, par le carbonate de potasse et abandonnant à l'air le précipité bien lavé. Il se forme d'abord un carbonate de protoxide de fer, mais l'action de l'air le détruit bientôt, et le précipité prend une teinte verte d'abord, et enfin brun rouge. M. Soubeiran y a trouvé :

Oxide de fer. . . .	71,4
Eau.	20,0
Acide carbonique. .	8,3
	99,7

C'est donc un mélange d'hydrate et de sous-carbonate de peroxide de fer. M. Soubeiran n'y a pas rencontré trace de protoxide, mais on en trouve souvent dans le safran de mars imparfait. Il paraît que le carbonate de protoxide absorbe l'oxigène sans perdre tout son acide, et qu'il constitue ainsi un sous-carbonate; celui-ci serait décomposé à la longue; l'acide carbonique se dégagerait, et il resterait de l'hydrate de peroxide de fer.

1727. *Carbonate de protoxide de fer.* L'acide carbonique se combine d'une manière plus stable, avec le protoxide de fer. Il forme un sel neutre qui se rencontre abondamment dans la nature, et que l'on exploite comme minérai de fer. Dans son état de pureté, il est formé de :

1 at. protoxide de fer	= 439,21	ou bien	61,47
2 at. acide carbonique	= 275,33		38,53
1 at. carbonate	= 714,54		100,00

Le carbonate de fer a pour forme primitive un rhomboïde semblable à celui du carbonate de chaux. Il ne se dissout pas dans l'eau pure; mais il se dissout dans l'eau

chargée d'acide carbonique. Exposé à l'action du feu en vase clos, il laisse dégager un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone. Il reste pour résidu de l'oxide noir de fer. A l'air humide, il se transforme en sous-carbonate de peroxide de fer, en absorbant l'oxigène de l'air; son acide carbonique se dégage en grande partie.

Le carbonate de fer cristallisé ou en masse à cassure cristalline se rencontre dans les terrains primitifs. Il est souvent mêlé de carbonate de magnésie, de carbonate de protoxide de manganèse et de carbonate de chaux, sans que sa forme cristalline en soit changée; car ces quatre carbonates sont isomorphes.

En outre, il est presque toujours mélangé de quartz ou de calcaire. Suivant la gangue qui l'accompagne, on ajoute un fondant différent; quelquefois même, cette différence de gangue en apporte une dans le traitement.

Lorsque les minérais sont combinés avec de la magnésie en proportion assez considérable, ils sont difficiles à fondre, surtout s'ils ne contiennent pas naturellement de l'oxide de manganèse, qui est un fondant très-puissant.

On rencontre quelquefois du zinc dans les minérais de fer spathique.

Voici quelques analyses choisies de manière à donner une idée des principes constituans ordinaires de ce composé naturel.

	Allevard.	Autun.	Siégen.	Hanau.
Protoxide de fer.	42,8	45,2	50,7	59,6
Deutoxide de fer.	0,0	0,6	7,6	1,9
Chaux.	0,0	0,0	0,4	0,2
Magnésie	15.4	12,2	1,5	0,1
Acide carbonique.	41,8	40,4	38,9	38,0
Grngue	0,0	0,0	0,5	0,0
	100,0	98,4	99,6	99,8

L'analyse ne présente aucune difficulté. Elle se fait par la calcination et les acides.

1728. Souvent le fer spathique a éprouvé une altération par l'action de l'air; il a perdu son acide carbonique, et il est passé à l'état d'oxide de fer plus ou moins brun, presque sans cohésion. Il est alors plus facile à fondre; circonstance qui lui a fait donner en Dauphiné le nom de *mine douce*.

Voici l'analyse de quelques mines douces. On voit que c'est de l'hydrate ordinaire de peroxide de fer.

	Styrie.	Allevard.	Aude.
Peroxide de fer. . . .	78,5	79,6	82,7
Tritoxide de manganèse.	2,0	3,5	3,6
Carbonate de barite. . .	4,5	1.4	0,0
Carbonate de chaux. . .	5,0	0,0	1,2
Silice.	0,8	4,8	3,2
Eau	9,2	10,7	9,3
	100,0	100,0	100,0

Le fer spathique forme toujours des filons dans les terrains anciens. Dans le Dauphiné et les Pyrénées, ce minérai est très-abondant; il y alimente un assez grand nombre de forges; il est exploité dans beaucoup de pays.

1729. A la suite du fer carbonaté lamelleux, nous mettrons le *fer carbonaté des houillères* ou *fer carbonaté terreux*. Les forges de l'Angleterre, qui versent une si grande quantité de fer et de fonte dans le commerce, sont alimentées presque exclusivement par ce seul minerai. Il contient une grande quantité d'alumine; sa cassure est terreuse; il forme ordinairement des rognons isolés et de petites veines dans le terrain houiller; son poids est presque le seul caractère qui le distingue des argiles schisteuses qui accompagnent la houille. Souvent même, à bien dire, ce minerai consiste en grès ou en argiles imprégnées de fer carbonaté. Sa richesse varie beaucoup. Quelquefois ces minérais contiennent 30 de fer pour 100; mais ils peuvent

être fondus avec avantage lorsque leur richesse n'est que de 24 pour 100.

Le fer carbonaté terreux existe dans toutes les mines de houille; mais son abondance n'est pas toujours assez grande pour qu'il puisse être exploité. En Angleterre, le bassin houllier de Newcastle, le plus riche et le plus étendu de tous les dépôts de houilles de ce pays, ne fournit qu'une très-faible quantité de minerai; tandis que le bassin de Dudley, dont le diamètre est à peine de deux lieues, alimente plus de quatre-vingts hauts fourneaux.

La présence de minerais de fer, au sein même des mines de houille, avait semblé pendant long-temps une richesse propre aux terrains de l'Angleterre et de quelques localités d'Allemagne. Les recherches de M. Berthier et celles de M. de Gallois ont montré que les houilles de France renferment également ces précieux dépôts (1). M. de Gallois en a constaté la présence et l'abondance dans un grand nombre de lieux; les analyses de M. Berthier en ont fixé la nature et la teneur en fer; enfin, l'essai en a été fait en grand et avec succès par MM. Clère et Tournelle.

Dans les terrains de grès houillers les minerais de fer sont donc le plus souvent à l'état de carbonate de protoxide, mais quelquefois aussi à celui d'hydrate de peroxide. Le premier, dont nous nous occuperons plus particulièrement, a été nommé par M. Berthier *fer carbonaté argileux;* ce qui indique suffisamment ses principaux élémens. C'est, en effet un mélange, à proportions variables de carbonates de fer, de manganèse, de magnésie et de chaux avec de l'argile ou du sable, et du bitume ou de la houille. On y trouve aussi quelquefois du phosphate du fer; ce qui donne au fer qu'on obtient le défaut de casser à froid;

(1) *Ann. des Mines*, T. III, pag. 517; — T. IV, pag. 345-353 et 359.

enfin, il est souvent mélangé de sulfure de fer qu'il est difficile d'en séparer. Les quatre carbonates sont unis intimement, tandis que l'argile, le sable, etc., sont en état de mélange visible à l'œil. C'est ce mélange qui donne au fer carbonaté des houillères l'aspect particulier qui ne permet pas de le confondre avec le fer spathique ou carbonate de fer des terrains primitifs et intermédiaires.

Le fer carbonaté des houillères se présente dans des circonstances très-variées et sous des apparences assez dissemblables, pour qu'on ne puisse le reconnaître qu'au moyen d'un examen attentif.

1730. Tantôt il fait partie des grès qui avoisinent la couche de houille; ces grès sont alors plus durs et plus pesans que le grès ordinaire. Leur densité varie de 2,7 à 3,0. Ils sont composés de quarz, de carbonate de chaux, de carbonate de fer et de mica. Par le grillage, ils prennent une teinte d'un rouge briqueté d'autant plus foncé qu'ils renferment plus de fer. Fondus au creuset brasqué avec un tiers ou un quart de leur poids de carbonate de chaux, ils rendent une quantité de fonte qui varie de 8 à 22 pour 100.

Voici quelques analyses faites par M. Berthier sur des échantillons recueillis par M. de Gallois, dans les mines de houille de Rive-de-Gier.

		Densité 2,08.	Densité 3.75.
	Carbonate de fer	49,2	21,9
	Id. de manganèse	2,4	0,4
	Id. de chaux	3,7	13,3
	Eau et bitume	11,5	9,2
Argile	Silice	27,5	47,1
	Alumine	6,2	6,3
		100,5	98,2

Les affleuremens de ces grès, c'est-à-dire leurs portions exposées à l'air, éprouvent des altérations qui peuvent les faire reconnaître. Les couches se séparent en losanges

produits par des fissures, et bientôt chacun des fragmens prend une forme sphéroïdale par suite de la décomposition progressive du carbonate de fer qui passe à l'état d'hydrate de peroxide de fer. Chacune de ces masses se compose d'un noyau dur souvent inaltéré, et de croûtes concentriques testacées et faciles à détacher les unes des autres. M. Berthier a fait l'analyse d'un grès à cet état, pris à Rive-de-Gier.

	Noyau. Compacte, gris, densité 2,80.	Croûtes, jaunâtres, densité 2,65.
Peroxide de fer. . . .	40,0	38,0
Oxide de manganèse.	1,5	1,4
Magnésie	3,0	3,6
Perte au feu.	14,6	9,1
Silice.	35,7	44,4
Alumine..	5,5	4,4
	100,3	99,9

Ajoutons enfin, pour donner une idée complète de ce genre de minerai, que M. Berthier a rencontré dans un d'entre eux, des traces d'acide phosphorique.

1731. Plus souvent, le fer carbonaté des houillères se présente sous forme compacte. Dans ce cas, on le trouve en veines continues ou en masses reniformes disposées dans des schistes argileux. Ces veines ou ces masses sont placées parallèlement à la direction générale du terrain plus ou moins au dessus ou au dessous des couches de houille. Ce minerai compacte a une densité de 3,0 à 3,4, et même 3,5. Sa couleur varie du gris clair au gris foncé, enfumé, bleuâtre ou brunâtre. Exposé à l'air, sa teinte devient plus foncée; humecté, il répand une odeur argileuse. Le toucher en est maigre, la pâte fine et très-serrée. Le grillage lui donne une couleur rouge très-intense. M. Berthier a

publié l'analyse d'un grand nombre de variétés de ce minerai. Nous choisissons les suivantes :

	Brassac. densité 3,01.	Fins. densité 3,00.	Fins. densité 3,52.
Carbonate de fer.	52,0	55,3	80,0
Id. de manganèse .	0,4	2,2	1,6
Id. de chaux . . .	0,0	11,0	0,5
Id. de magnésie. .	3,8	4,0	2,0
Eau et bitume.	6,2	2,1	1,3
Silice.	26,5	25,0	12,8
Alumine	11,8	0,9	1,8
	100,7	100,5	100,0

Souvent, ces minérais sont mélangés de houille, et en contiennent 10 ou 12 pour 100. Dans ce cas, leur couleur est noire, leur surface luisante ; mais à leur grain fin, à leur densité, et surtout par le grillage, on les reconnaît aisément. Il en est de même des minérais qui ont remplacé d'anciens végétaux et qui en ont pris la forme. La richesse de ces variétés est à peu près la même que celle des minérais compactes ci-dessus. Ils fournissent de 20 à 30 pour 100 de fonte.

Mais, nous ne pouvons terminer cette énumération sans faire une mention spéciale d'un minérai qui doit rendre très-scrupuleux dans les essais de ces sortes de mines : c'est celui de la mine du Craut, près Saint-Etienne, qui renferme 6 pour 100 d'acide phosphorique, et qui fournit une fonte tellement fragile qu'elle se réduit presque en poussière sous le pilon. Cette fonte tient 7 pour 100 de phosphore. Peu de minérais de fer ont présenté une proportion aussi considérable de ce corps.

Il est donc hors de doute que les minérais des houillères peuvent donner lieu à une exploitation utile ; mais il est nécessaire d'observer que le plus souvent ils ne rendent que 15 à 25 pour 100.

Silicates de fer.

1732. Il existe de nombreuses variétés de silicate de fer naturel, mais elles font presque toutes partie de minéraux composés renfermant d'autres silicates. Il est facile de distinguer les silicates, proprement dits, des mélanges d'oxide de fer et d'argile. La silice combinée à l'oxide de fer, s'en sépare en gelée, lorsqu'on attaque la matière par les acides. L'argile mêlée à l'oxide de fer ne forme au contraire, jamais gêlée, et se dépose en poudre, quand on dissout l'oxide de fer au moyen d'un acide.

Il existe dans la nature et l'on produit artificiellement bien des variétés de silicate de protoxide de fer, mais les véritables silicates de peroxide de fer sont moins répandus. Cette circonstance s'explique facilement. Le peroxide de fer est une base faible qui tend à perdre de l'oxigène pour repasser à l'état de protoxide, quand on le chauffe en présence d'un acide fixe. C'est ce qui arrive, quand on expose un silicate de peroxide de fer à une température élevée; il se convertit toujours en silicate de protoxide de fer.

Les silicates basiques de protoxide de fer sont toujours magnétiques; les silicates acides de protoxide de fer le sont peu ou même point du tout. Les silicates de peroxide de fer ne le sont jamais.

En général, les silicates de fer résistent à l'action du charbon ou du moins sont ramenés seulement à l'état de silicate neutre de protoxide.

1733. *Scories des forges.* Dans l'opération, au moyen de laquelle on convertit la fonte en fer, il se produit des scories très-fluides qui sont essentiellement composées de silicate de protoxide de fer. On les distingue en *scories douces* et *scories crues.* Les premières sont des sous-silicates et les dernières des silicates acides. Les scories douces peuvent céder de l'oxigène au carbone de la fonte et contribuent

ainsi à son affinage. Les scories crues facilitent au contraire à pure perte, l'oxidation d'une partie du fer, par la tendance qu'elles ont à se convertir en silicate neutre. Le silicate neutre n'agit lui-même, ni sur le fer, ni sur le charbon de la fonte.

Les scories crues se forment au commencement de l'affinage, les scories douces prennent naissance vers la fin de cette opération.

Voici quelques analyses de scories crues.

	Skebo.	Dax.	Rybnick.
Silice.	38,5	33,0	28,0
Protoxide de fer.	44,5	61,2	61,2
Protoxide de manganèse.	11,0	1,3	6,7
Magnésie	0,0	1,9	2,4
Chaux.	3,1	0,0	0,9
Alumine	3,1	1,5	0,2
Potasse	0,0	0,2	trace.
	100,2	99,1	99,4

Les scories de Rybnick offrent un exemple de scories crues ordinaires; l'oxigène de la silice y est à peu près égal à l'oxigène des bases. Dans celles de Dax et de Skebo, le rapport se rapproche de l'état de sesquisilicate.

Voici maintenant quelques analyses de scories douces.

	Frettevalle.	Rybnick.	Guerigny.
Silice	16,4	11,1	8,8
Protoxide de fer.	79,0	84,3	84,0
Protoxide de manganèse.	0,6	2,8	2,5
Magnésie	0,0	1,0	1,0
Chaux	3,0	0,1	2,2
Alumine.	1,2	0,1	2,0
	100,2	99,4	100,5

Ces trois scories correspondent à peu près à des silicates bibasiques, tribasiques et quabribasiques.

Il est évident du reste, que les scories sont des mélanges de divers silicates; mais elles ont en général une grande

tendance à cristalliser et fournissent alors des silicates définis.

M. Mitscherlich a fait l'analyse des cristaux isolés qui se séparent souvent des scories de forge, pendant leur refroidissement. Il y a trouvé

Silice.	31,16	1 at. silice	192	30,5
Protoxide de fer.	67,24	1 at. protoxide	439	69,5
Magnésie.	0,65		631	100,0
	99,05			

C'est donc du silicate neutre de fer.

1734. *Nontronite.* C'est un bisilicate de peroxide de fer avec une petite quantité de bisilicate de magnésie et de chaux. M. Lanoue l'a découvert dans le département de la Dordogne, arrondissement de Nontron. Il se trouve dans les amas de manganèse que l'on exploite près du village de Saint-Pardoux. La nontronite y est disséminée en rognons amorphes, ordinairement fort petits et rarement de la grosseur du poing. Ces rognons se divisent en masses plus petites, irrégulières et enduites d'une pellicule de peroxide de manganèse. C'est à M. Berthier qu'est due la description et l'analyse de ce minéral.

La nontronite est compacte, d'un jaune paille ou d'un beau jaune serin, un peu verdâtre. Sa cassure est inégale et matte; elle est opaque, onctueuse, très-tendre et de la consistance de l'argile. L'ongle la raie aisément, mais elle prend un beau poli par le frottement d'un corps dur. Elle n'est pas magnétique, mais elle le devient par la calcination; le peroxide de fer, sous l'influence de la silice, se convertit en partie en protoxide. La nontronite absorbe l'eau sans se délayer et sans exhaler l'odeur argileuse. L'acide hydrochlorique l'attaque facilement. Elle est formée de

Silice	44,0	=	oxigène	22,6	
Perox. de fer	29,0			8,9	11,4
Alumine	3,6			1,7	
Magnésie	2,1			0,8	
Eau	18,7			16,8	
Argile	1,2				
	99,6				

1735. *Silicate de peroxide de fer*. Suivant M. Kobell, le silicate de fer de Bodenmais serait véritablement le silicate neutre de peroxide de fer. Il contient d'après lui

Silice.	31,3	=	16,2	oxigène.
Peroxide de fer. .	50,9	=	15,6	id.
Eau.	19,1	=	16,9	id.
	101,3			

Analyse des matières ferrifères.

1736. Les oxides de fer sont si répandus dans la nature et se montrent dans tant de combinaisons, soit comme substance essentielle, soit comme mélange accidentel, que nous donnerons un assez grand développement à cet article.

Le fer se dose toujours à l'état de peroxide calciné. C'est la seule combinaison de fer qui offre le caractère de fixité nécessaire pour une analyse exacte. Si pendant la calcination, une portion du peroxide se trouvait réduite par quelque matière charbonneuse, on s'en apercevrait à sa couleur noire et à la faculté qu'elle aurait de se laisser attirer par l'aimant. Pour la ramener à l'état de peroxide, il suffirait d'ajouter à la matière quelques gouttes d'acide nitrique et de calciner de nouveau.

Le peroxide de fer est soluble dans l'acide hydrochlorique et l'eau régale, quand il n'a pas beaucoup de cohésion. La calcination, l'état cristallin lui font perdre sa solubilité, mais on la lui rend, en le chauffant au rouge avec un alcali, tel que la potasse ou la soude.

Il ne faut jamais perdre de vue que les substances or-

ganiques décomposables au feu s'opposent à la précipitation du peroxide de fer par les alcalis. Aussi, quand il s'agit d'une analyse compliquée par la présence de matières organiques, faut-il calciner une partie de la matière, avant de prononcer sur la présence ou l'absence du fer.

L'ammoniaque caustique est employé de préférence aux autres alcalis pour séparer le peroxide de fer de ses dissolutions; le carbonate d'ammoniaque est souvent mis en usage aussi. La soude, la potasse ou leurs carbonates peuvent être utiles pour la séparation du peroxide de fer, mais conviennent peu pour les analyses. S'il se formait des composés d'oxide de fer et de ces alcalis, la calcination ne les détruirait pas. Au contraire, en calcinant le peroxide de fer, uni à quelques traces d'ammoniaque, ce gaz est volatilisé ou décomposé et l'oxide de fer reste pur.

1737. Ces notions préliminaires suffisent pour saisir la marche à suivre dans tous les cas particuliers, dont nous allons nous occuper maintenant.

Les oxides de fer s'analysent aisément par l'hydrogène. On a montré plus haut, quels procédés il convient de mettre en usage quand on veut séparer avec précision le protoxide et le peroxide de fer.

Les chlorures, brômures et iodures de fer étant solubles dans l'eau, s'analysent comme les sels solubles de fer. S'ils correspondent au peroxide, on en précipite le fer au moyen d'un excès d'ammoniaque. On recueille le précipité qui est de l'hydrate de peroxide de fer. On le lave avec soin et on le calcine dans un creuset de platine ou de porcelaine. On réunit les eaux de lavage, on les concentre, on les sature par l'acide nitrique et on y verse un excès de nitrate d'argent. On obtient ainsi le chlorure, le brômure ou l'iodure d'argent qui font connaître le poids du chlore, du brôme ou de l'iode.

Quand les combinaisons correspondent au protoxide de fer, on opère la précipitation du fer au moyen de l'hy-

drosulfate d'ammoniaque. Le protosulfure obtenu peut être converti par la calcination et l'action de l'acide nitrique en peroxide de fer. Mais il vaut toujours mieux, quand on le peut, convertir le fer en peroxide par l'acide nitrique et précipiter celui-ci par l'ammoniaque en opérant comme pour le cas précédent.

1738. Les sulfures de fer s'analysent tous aisément. Ceux que l'acide sulfurique faible peut attaquer, fournissent de l'hydrogène sulfuré pur ou des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. On essaye le gaz par la potasse et sa composition donne celle du sulfure dont il provient. Quand le sulfure est inattaquable par l'acide sulfurique faible, on le traite par l'eau régale comme on l'a dit à l'occasion de la pyrite de fer.

Les sels de fer formés par les acides du soufre doivent toujours être ramenés à l'état de sels solubles, l'acide étant lui-même converti en acide sulfurique. S'il s'agit, en effet, d'un sulfate de fer soluble, on ne rencontre aucune difficulté; car il suffit de faire passer, au besoin, le fer à l'état de peroxide au moyen de l'acide nitrique. On précipite ce peroxide par l'ammoniaque et on dose l'acide sulfurique au moyen des sels de baryte.

S'agit-il d'un sous-sel insoluble de peroxide de fer, on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude en excès, on filtre et on calcine le dépôt qui est du peroxide de fer pur. La liqueur filtrée étant sursaturée par l'acide nitrique, on y verse du chlorure de barium en excès. On pourrait aussi dissoudre le sous-sel dans l'acide hydrochlorique, en précipiter le fer par l'ammoniaque et l'acide sulfurique par les sels de baryte.

Pour les sulfites, les hyposulfites, il faut avoir recours au chlore qui convertit, à la fois, le fer en peroxide et l'acide en acide sulfurique. La réaction s'opère sur les sels dissous ou délayés dans l'eau. On précipite ensuite par l'ammoniaque et les sels de baryte.

1739. Les acides phosphorique et arsénique jouissent

d'une propriété qui rend l'analyse des sels qu'ils forment avec le peroxide de fer difficile à faire par des procédés analogues à ceux qui précèdent. Le phosphate et l'arséniate de cette base se dissolvent dans les acides et sont précipités ensuite sans altération par les alcalis. Il faut donc avoir recours à une méthode telle que le fer se trouve ramené à un état de combinaison qui le rende incapable de s'unir aux acides. C'est ce que l'on effectue aisément par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le fer se transforme en sulfure insoluble; l'arsenic en sulfure soluble dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, et l'acide phosphorique devient libre. Ainsi entamée, l'analyse se termine sans difficulté. Le sel à analyser est mis en contact avec un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque dissous dans l'eau, pendant un jour. On filtre et on lave le sulfure avec de l'eau contenant un peu d'hydrosulfate d'ammoniaque. Le sulfure de fer obtenu doit être analysé par l'eau régale. Quand on opère sur un arséniate, on précipite le sulfure d'arsenic de sa dissolution, au moyen de l'acide hydrochlorique et on l'analyse à son tour. Quand on opère sur un phosphate, on traite la liqueur qui contient l'acide phosphorique et l'excès d'hydrosulfate d'ammoniaque par l'acide nitrique pour détruire l'hydrogène sulfuré. On sature ensuite le liquide et on y verse de l'acétate de plomb. On obtient ainsi du phosphate de plomb.

Au moyen de l'acide nitrique ou de l'eau régale bouillante, on convertit d'ailleurs les phosphures et arséniures et les phosphites, hypophosphites ou arsénites en phosphates ou arséniates de peroxide de fer.

1740. On a décrit assez longuement tout ce qui se rattache à l'analyse des combinaisons du carbone et du fer, pour qu'il ne soit plus nécessaire d'y revenir ici.

Les combinaisons du bore et du fer, celles de l'acide borique avec les oxides de fer sont faciles à analyser par les procédés en usage pour l'analyse des combinaisons du silicium ou de la silice.

Les composés de silicium et de fer doivent, pour l'analyse, être convertis en silice et peroxide de fer. On les traite, à cet effet, par l'acide nitrique ou l'eau régale. Le résidu s'analyse comme un silicate attaquable par les acides.

1741. Les silicates de fer se divisent en deux classes pour l'analyse : les silicates attaquables par les acides, et les silicates qui sont incomplètement attaqués ou qui ne le sont même pas du tout. Nous nous occuperons d'abord des premiers.

Quand les silicates sont attaqués par les acides, on les traite par l'acide hydrochlorique bouillant, et si le fer s'y trouve à l'état de protoxide, on employe l'eau régale bouillante. On évapore la liqueur à sec, on l'arrose d'acide hydrochlorique concentré, et au bout de quelques heures on délaie la matière dans l'eau et on filtre. La silice reste pure sur le filtre. On réunit les eaux de lavage et on les sursature par l'ammoniaque ; le peroxide de fer s'obtient, comme à l'ordinaire, et sert à calculer la proportion de protoxide qui existait dans le silicate, si celui-ci était à base de protoxide.

Quand les silicates sont inattaquables par les acides, on les fond au creuset de platine avec cinq ou six fois leur poids de carbonate de soude. On traite le résidu par l'acide hydrochlorique en excès et on évapore à siccité. On reprend ensuite par l'eau, en observant les précautions que l'on vient d'indiquer.

L'évaporation à sec a pour objet de rendre la silice insoluble dans l'eau. L'addition d'acide hydrochlorique qu'on fait ensuite, est destinée à reformer le perchlorure de fer qui se serait décomposé pendant l'évaporation.

Les mélanges de silice et d'oxide de fer que l'on rencontre dans la nature s'analysent de même. On les distingue des silicates, en ce que l'oxide de fer y est presque toujours attaquable par les acides et que la silice restante se présente à l'état pulvérulent et sablonneux, tandis que la silice séparée des silicates s'offre toujours à l'état de gêlée.

1742. Le fer et les métaux de la première section sont faciles à séparer. On peut toujours, s'il s'agit d'alliages, transformer le fer en peroxide et ces métaux en protoxides, au moyen de l'eau régale. Si l'on avait les oxides mêmes ou leurs carbonates, on les dissoudrait encore dans l'eau régale. S'il était question de dissolutions salines, on pourrait procéder immédiatement à l'analyse. Celle-ci n'exige que peu de précautions; on étend la dissolution d'eau en assez grande quantité; on verse dans la liqueur un excès de bicarbonate d'ammoniaque et on recueille l'hydrate de peroxide de fer. Si l'on a de la potasse, de la soude ou de la lithine avec le fer, on fait évaporer la liqueur filtrée, on ajoute de l'acide sulfurique au résidu et on chauffe au rouge. Le poids des sulfates restans indique celui des bases ou des métaux qui accompagnaient le fer.

Dans le cas où l'on aurait au contraire du barium, du strontium ou du calcium à doser, l'opération est encore plus simple. Le fer une fois séparé, on sature exactement la liqueur et on y verse un sulfate, si c'est la baryte qui fait partie du mélange; un oxalate, si c'est de la chaux qu'on veut apprécier; enfin, si l'on a de la strontiane, on ajoute un carbonate alcalin. Le sulfate de baryte se pèse calciné. L'oxalate de chaux doit aussi être calciné et ensuite au moyen d'un peu d'acide sulfurique, on transforme la chaux en sulfate. On en fait autant pour le carbonate de strontiane.

1743. Parmi les métaux de la seconde section, c'est l'aluminium qui se rencontre le plus souvent avec le fer. Il y en a quelquefois, comme on l'a vu dans l'acier. Mais c'est surtout à l'état d'oxides que ces deux métaux forment des mélanges nombreux et importans. Il est bien rare que les mines de fer ne contiennent pas de l'alumine. La séparation de ces deux corps est aisée. Elle repose sur la solubilité de l'alumine dans la potasse et sur l'insolubilité du peroxide de fer dans le même agent. Les alliages de fer et d'aluminium doivent être dissous dans l'eau régale. Les

oxides le sont aussi dans l'eau régale ou dans l'acide hydrochlorique, quand ils y sont solubles. Dans le cas contraire, on chauffe d'abord la matière au rouge avec cinq ou six fois son poids de carbonate de soude et on dissout ensuite le tout dans l'acide hydrochlorique.

Dans tous les cas, on a donc du perchlorure de fer et du chlorure d'aluminium que l'on décompose par un excès d'ammoniaque. L'alumine et le peroxide de fer sont mis en liberté. On lave le précipité avec soin. On le fait bouillir encore humide, avec une dissolution de potasse caustique qui dissout l'alumine; on étend d'eau et on décante. On étend d'eau une seconde fois, mais alors on recueille l'oxide de fer sur un filtre. La liqueur chargée d'alumine doit être sursaturée par l'acide hydrochlorique, puis précipitée par l'ammoniaque; l'alumine pure se dépose. On la recueille sur un filtre et on la lave avec grand soin, car son lavage est long et difficile. Enfin, on brûle le filtre et on pèse l'alumine calcinée.

1744. En réunissant ces divers procédés, il est facile de voir quelle est la marche qu'il convient de suivre dans l'analyse des minérais de fer, en les supposant formés d'oxide de fer, de silice, d'alumine, de chaux et de magnésie, comme c'est le cas le plus ordinaire.

Si les minérais sont susceptibles d'être attaqués par les acides, on peut les faire bouillir avec un excès d'acide acétique et évaporer à sec. Le résidu est repris par l'eau; la dissolution contient de l'acétate de chaux et de l'acétate de magnésie. On en précipite la chaux par un oxalate et la magnésie par la potasse.

On reprend par l'eau régale, le minérai de fer privé de chaux et de magnésie. On dissout ainsi le peroxide de fer et l'alumine que l'on sépare par la potasse, ainsi qu'on vient de le dire. Enfin, le résidu qui consiste principalement en argile demande un examen attentif. En effet, il peut contenir à la fois de la silice en gelée et de la silice sablonneuse. La silice en gelée provient d'un silicate,

l'autre était simplement mélangée dans le minérai. On peut facilement séparer ces deux matières au moyen d'une dissolution de potasse. La silice gélatineuse se dissout ; l'autre reste inattaquée. On peut savoir par cet essai, si le minérai contient de la silice combinée et en apprécier la quantité.

Ce mode d'analyse est très-instructif, en ce qu'il fait connaître la nature des combinaisons dans lesquelles sont engagées les diverses substances qui font partie du minérai. Mais quand il s'agit d'apprécier exactement leur quantité, il est plus simple d'avoir recours au procédé suivant qui convient d'ailleurs à l'analyse d'une foule de substances minérales.

1745. Le minérai étant réduit en poudre et bien mélangé avec cinq ou six fois son poids de carbonate de soude, on chauffe le tout pendant une heure dans un creuset de platine. On place le creuset dans une large capsule et on y verse de l'eau, puis de l'acide hydrochlorique pur. La masse est attaquée avec effervescence, et quand celle-ci s'arrête, on rajoute de nouvelles doses d'acide. La dissolution étant terminée, on lave le creuset et son couvercle et on évapore les liqueurs réunies à siccité. Vers la fin de l'évaporation, il faut remuer sans cesse la matière pour éviter les soubresauts qui en feraient perdre une partie. On retire la capsule du feu, on l'arrose d'acide hydrochlorique et on l'abandonne à elle-même pendant quelques heures.

On délaye alors la matière dans l'eau et on jette la liqueur sur un filtre. La silice s'y rassemble. On la lave avec soin, on sèche le filtre et on le brûle dans un creuset de platine. Le résidu pesé donne la quantité précise de silice, quand on en a soustrait les cendres du filtre.

La liqueur filtrée étant sursaturée par l'ammoniaque ou mieux par le bi-carbonate d'ammoniaque, fournit un précipité d'alumine et de peroxide de fer que l'on sépare par la potasse. Si le minérai contenait du manganèse, on le retrouverait avec l'oxide de fer. Le mélange peut s'analyser par les procédés indiqués plus loin.

La nouvelle liqueur contient un excès d'ammoniaque ou de bi-carbonate d'ammoniaque. On la neutralise par l'acide nitrique et on en précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On recueille l'oxalate de chaux sur un filtre.

Enfin, on rend la nouvelle liqueur alcaline à l'aide d'un peu d'ammoniaque et on en précipite la magnésie au moyen du phosphate de soude. On recueille le phosphate ammoniaco-magnésien sur un filtre; on le fait sécher, on le calcine et on le pèse.

En général, quand on veut opérer avec une extrême précision, il faut rechercher la silice dans plusieurs des précipités obtenus. Quoique peu soluble, cette matière reste en quantité notable dans l'eau et accompagne ces précipités. Mais ces portions de silice sont toujours assez faibles et peuvent être négligées dans les analyses ordinaires.

1746. Pour compléter ce résumé, il reste à examiner les mélanges d'oxide de fer et de manganèse; car les alliages de ces deux métaux étant attaqués par les acides, leur analyse rentre dans celle des sels formés par leurs oxides.

Quand une mine de fer contient du manganèse, on le reconnaît toujours au moyen de la calcination avec les alcalis. En effet, la masse calcinée contient du manganésiate qui la colore en vert. La dissolution faite au moyen de l'acide hydrochlorique prend une teinte rosée. Ces deux signes dénotent la présence du manganèse.

On connaît divers procédés qui rendent facile la séparation des oxides de fer et de manganèse.

Celui qu'on employe le plus souvent suppose que les deux oxides sont dissous dans l'acide hydrochlorique; le fer étant à l'état de peroxide et le manganèse à l'état de protoxide. On peut facilement réaliser cette condition. En effet, si l'on fait bouillir la liqueur avec un peu d'acide nitrique, le fer se peroxide. Si l'on craint que le manganèse ne l'ait été aussi, on ajoute un peu de sucre, on fait bouillir de nouveau et le manganèse seul repasse à l'état de protoxide.

La liqueur étant disposée, on l'étend de beaucoup d'eau et on la neutralise exactement avec du carbonate d'ammoniaque ou même avec du carbonate de potasse ou de soude. Il faut agiter constamment la liqueur, verser le carbonate goutte à goutte et s'arrêter dès que la neutralisation est parfaite. Au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et tout le peroxide de fer se dépose à l'état d'hydrate. On peut faciliter la précipitation en faisant bouillir la liqueur ; alors, elle a lieu sur-le-champ.

On n'a pas encore examiné avec attention ce qui se passe dans cette réaction singulière. Il est certain que la liqueur bien saturée se fonce en couleur et conserve sa limpidité. Au bout de quelque temps néanmoins, tout le fer se dépose. Se produirait-il un bi-carbonate éphémère qui perdrait ensuite son acide carbonique? Se forme-t-il quelque sel double de fer basique, soluble et décomposable spontanément comme l'alun de fer à excès de base? Je ne sache pas qu'on ait encore rien fait pour décider cette question. Quoi qu'il en soit, le procédé est très-exact.

Il est utile de faire observer que si la liqueur contenait des acides fixes, comme les acides phosphorique et arsenique, le précipité serait un sous-phosphate ou un sous-arseniate de fer indécomposable au feu. Il est probable que le précipité ainsi produit est assez ordinairement un sous-sel. Mais quand l'acide est volatil, cette circonstance est sans effet fâcheux. Dans le cas contraire, il faut analyser le précipité par les moyens convenables.

1747. M. Berthier a fait usage pour séparer ces deux métaux d'un procédé imaginé par Tassaërt qui s'en est servi dans une occasion analogue. Il repose sur la propriété qu'ont certains acétates de perdre leur acide par l'évaporation. L'acétate de peroxide de fer est dans ce cas ; l'acétate de protoxide de manganèse peut au contraire, être évaporé sans altération. Les deux métaux étant dissous dans l'acide hydrochlorique et la liqueur ayant été portée à l'ébullition, on y ajoute au besoin, de l'acide nitrique pour

peroxider le fer. On précipite ensuite les deux oxides au moyen du carbonate de soude ajouté en excès. Le dépôt lavé étant dissous dans l'acide acétique, on fait évaporer la liqueur à sec. On reprend le résidu par l'eau qui dissout l'acétate de manganèse. Le peroxide de fer reste.

Il arrive souvent que du premier coup la séparation n'est pas nette; mais alors on fait évaporer de nouveau et on reprend encore le résidu par l'eau. S'il restait encore quelques traces de fer dans la liqueur, on pourrait avoir recours au procédé suivant.

1748. Celui-ci repose sur la propriété qu'ont le succinate et le benzoate d'ammoniaque de précipiter les sels de peroxide de fer et de ne point agir sur ceux de protoxide de manganèse. Quand on verse un léger excès de succinate ou de benzoate d'ammoniaque dans une dissolution bien neutre de ces deux métaux, il se forme donc un précipité jaune qui consiste en benzoate ou succinate de fer. Tout le manganèse reste dans la liqueur.

Ce procédé est le plus exact de tous. C'est celui qu'on emploie généralement en Allemagne pour les analyses. On préfère le succinate au benzoate. Pour réussir, il faut que les liqueurs soient bien neutres, car le succinate et le benzoate de fer se dissolvent dans les acides. Par ce motif et aussi par économie, on commence toujours la précipitation au moyen de l'ammoniaque ajouté goutte à goutte et en ayant soin de bien agiter la liqueur. Le peroxide de fer étant la plus faible des deux bases se précipite le premier. Quand on a séparé ainsi la majeure partie du fer, on achève la séparation au moyen du benzoate ou du succinate d'ammoniaque. Il est utile aussi de n'ajouter que la dose exacte de succinate ou de benzoate d'ammoniaque ou du moins de la dépasser à peine.

On ne peut pas doser le fer à l'état de succinate ou de benzoate. Ces sels se décomposent par les lavages et sont en conséquence très-variables. Mais en les calcinant à

l'air et en chauffant l'oxide qui reste avec un peu d'acide nitrique, on obtient du peroxide de fer.

Pour les opérations dans lesquelles on traite des produits qu'on veut purifier un peu en grand, la première méthode est la seule qui soit praticable. En des mains expérimentées, elle peut donner des résultats analytiques exacts. Mais on ne réussit bien qu'avec un peu d'habitude.

Dans tous les cas, après avoir séparé le fer, on précipite le manganèse au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque. On recueille le sulfure hydraté qui se dépose, on le lave, on le grille avec soin et on pèse l'oxide qui reste pour résidu. C'est le deutoxide de manganèse.

1749. L'analyse des mines de fer peut se faire par la voie sèche et on a fréquemment recours à ce moyen. Un exemple fera comprendre la méthode générale qu'on applique à ce genre d'opérations. Que l'on prenne un minérai tellement composé que la silice, l'alumine et la chaux qui en font partie puissent donner naissance à un composé fusible et neutre. La matière pourra fondre à une température convenablement élevée et elle n'admettra pas d'oxide de fer dans sa composition. Celui-ci sera donc réduit, si on opère dans un creuset brasqué et se convertira en fonte. On aura ainsi un culot de fonte et une scorie vitreuse faciles à séparer, et sans adhérence avec la brasque elle-même. On pourra donc les peser.

L'essai n'offre aucune difficulté. On se procure un creuset réfractaire, on le remplit avec du charbon en poudre humecté d'une colle claire d'amidon; on tasse fortement et on laisse sécher. On creuse ensuite dans la brasque une cavité convenable pour y loger le minérai. Celui-ci doit être réduit en poudre et chauffé au rouge pour en expulser l'eau et l'acide carbonique. On en prend dix ou vingt grammes que l'on tasse fortement dans la cavité. Par dessus on verse du charbon en poudre pour remplir le reste de la cavité, on adapte le couvercle et on le lutte avec un peu de lut maigre.

Le creuset étant placé sur son fromage dans une bonne forge, on le chauffe au rouge pendant trois quarts d'heure et au blanc pendant une demi-heure. On le laisse refroidir. On en retire ensuite la masse formée par le culot de fonte et les scories. Il est bon de s'assurer que la brasque ne contient point de grenailles de fonte. Pour cela, on la délaye dans l'eau et on décante. Le charbon est entraîné et le fer reste au fond. On l'enlève au moyen d'un aimant. Quelquefois, la scorie en contient aussi quelques-unes que l'on isole par le même procédé.

Le poids du minérai comparé à celui du culot et de la scorie fait connaître la perte due au dégagement de l'oxigène de l'oxide de fer. Le poids de la fonte indique celui du fer. Ces deux quantités doivent correspondre avec la composition connue du peroxide de fer.

Admettons maintenant, que le minérai qu'il s'agit de traiter ne contienne pas de chaux, mais seulement de la silice et de l'alumine ou plutôt de l'argile, voici la marche à suivre. On calcine le minérai, on en prend dix ou quinze grammes et on les traite par l'eau régale bouillante. L'argile reste; on la pèse. Il faut ajouter alors au minérai pour l'essai par la voie sèche, une quantité de marbre pilé, égale aux trois quarts du poids de l'argile qu'il contient. Le mélange bien fait, on traite la matière comme dans le cas précédent. Seulement dans le calcul, on tient compte de l'acide carbonique du carbonate de chaux qui se dégage avec l'oxigène de l'oxide de fer.

Il peut arriver, mais le cas est rare, que l'argile soit trop alumineuse. Alors, on ajoute à la fois de la silice et de la chaux ou mieux un silicate préparé d'avance avec six parties de marbre, quatre de silice et une d'alumine.

De même, quand on rencontre des minérais qui manquent d'alumine, on y ajoute une quantité convenable de silicate d'alumine et de chaux préparé avec deux parties de marbre, quatre de silice et deux d'alumine.

Enfin, quand on opère sur des oxides purs ou presque purs, on y ajoute au moins leur propre poids d'un silicate de chaux et d'alumine préparé d'avance. On forme celui-ci avec trois parties de silice, deux d'alumine et deux de carbonate de chaux.

CHAPITRE III.

Étain; *composés binaires et salins de ce métal.*

1750. L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; ce qui s'explique aisément par la nature de ses mines, qui sont, en général, composées de peroxide pur, facilement réductible au moyen du charbon et d'une température peu élevée. L'étain était désigné sous le nom de *Jupiter,* par les anciens chimistes, qui en ont fait une étude très-attentive et qui ont découvert ses composés les plus curieux et ses réactions les plus importantes. Par ses propriétés chimiques, l'étain se rapproche singulièrement du titane, dont il diffère du reste beaucoup, quand ils sont l'un et l'autre à l'état de pureté. Toutes les combinaisons de l'étain sont isomorphes avec les combinaisons correspondantes du titane.

C'est un métal plus blanc que l'argent, mais dont le reflet a quelque chose de jaunâtre; et, en effet, quand on détruit la lumière blanche que sa surface réfléchit en grande quantité, l'étain présente une teinte jaune de laiton. Ce métal offre toujours un peu d'odeur et de saveur; mais quand il est frotté fortement ce caractère s'exalte, et devient alors très-prononcé. Sa densité est égale 7.291 d'après Brisson et Kupfer; elle devient égale à 7.299 d'après Brisson, quand il est laminé. Il est très-malléable et peut se réduire en lames très-minces sous le marteau. Il est peu tenace et ne passe pas bien à la filière. Il est très-mou et nullement élastique.

Il fond à 267° d'après Guyton-Morveau, à 219° d'après Lampadius et à 228° d'après Crighton. Ce dernier

chiffre est le plus exact. Chauffé en vase clos, il paraît absolument fixe; mais il semble capable de fournir quelques vapeurs dans un courant de gaz.

Par un refroidissement ménagé, l'étain cristallise en rhomboïdes, que l'on peut mettre à découvert en écoulant la portion de métal encore liquide, comme on le fait pour le bismuth. Une baguette d'étain qu'on plie fait entendre un craquement nommé *cri de l'étain*; ce bruit est d'autant plus sensible que le métal est mieux cristallisé ou bien qu'il est plus pur. C'est encore la cristallisation de l'étain à la surface des feuilles de fer-blanc qui produit le *moiré métallique*. On met à découvert ces cristaux, en dissolvant à l'aide d'un acide les cristaux plus tenus qui occupent la surface de la feuille. Proust, qui le premier a observé cette action des acides sur l'étain, s'est assuré que la présence de quelques centièmes de plomb suffit pour détruire dans l'étain la propriété de se moirer, ou, ce qui revient au même, celle de former des nodules cristallins, d'une étendue un peu considérable.

L'étain du commerce peut contenir des métaux très-nombreux, savoir l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, le fer, le plomb et le zinc. Sa densité est un plus forte que celle de l'étain pur.

On employait autrefois en médecine l'étain en poudre. Ce métal, étant très-ductile, ne peut se pulvériser sous le pilon; mais à l'aide d'un artifice fort simple, on parvient à le réduire en poussière assez fine. On fait fondre l'étain, on le coule dans une boîte à savonnette et on agite vivement jusqu'à ce qu'il soit froid. On délaye ensuite la poudre dans l'eau et par décantation, on recueille les parties les plus ténues.

Dans l'Inde, on emploie cette poudre d'étain en peinture pour imiter la dorure ou l'argenture. A cet effet, on la mêle avec de la glu fondue et on broie le mélange sur un porphyre pendant quelque temps.

Pour se servir de cette composition, il faut qu'elle ait la consistance d'une crême légère, et alors on l'applique avec un pinceau comme de la peinture ordinaire. Lorsqu'elle est sèche, elle a l'apparence de la couleur commune, *vert d'eau;* mais brunie avec une agate, elle perd cette teinte et ressemble à une couche uniforme et brillante d'étain poli. Couverte ensuite d'un vernis blanc ou coloré en jaune, la composition offre l'aspect de l'argent ou de l'or.

Cette composition s'applique particulièrement sur les objets en fer. Elle prend un beau poli quand l'étain est bien préparé; mais quand il s'y rencontre des grains d'étain trop gros, le brunissoir agit mal, et quand la dose de glu est trop faible, la matière s'égrène. Les objets peints de cette manière résistent très-bien à l'action de l'air.

1751. L'étain est susceptible de deux degrés d'oxidation. Le protoxide remplit les fonctions de base faible, et le peroxide celles d'acide faible. A la température ordinaire, l'étain s'altère peu à l'air; chauffé fortement, il s'oxide très-vite, et il se forme du protoxide tant que l'étain n'est pas entièrement brûlé; lorsque tout l'étain a disparu le protoxide se convertit en peroxide, si on prolonge suffisamment l'expérience.

L'étain n'opère la décomposition de l'eau qu'à la chaleur rouge, et se convertit en peroxide. Il décompose aussi l'eau à la faveur de quelques acides; il y a alors dégagement d'hydrogène et formation de protoxide. L'hydrogène qui se dégage répand une odeur particulière due, en partie au moins, à la présence d'un peu d'hydrogène arseniqué. L'acide nitrique agit de diverses manières sur l'étain, suivant sa concentration. Faible et à la température ordinaire, il dissout l'étain et forme des nitrates de protoxide et de peroxide. Quand l'acide est concentré, il ne se forme que du peroxide. Ordinairement, il se dégage du deutoxide d'azote, du protoxide d'azote ou de l'azote; mais toujours l'eau est décomposée, en même temps que

l'acide. Il ne se dégage pas de gaz hydrogène, et il se forme de l'ammoniaque qui reste en dissolution. L'acide sulfurique étendu a peu d'action sur l'étain ; concentré, il n'agit qu'avec le secours de la chaleur; il se décompose en partie et forme du sulfate de deutoxide. L'acide sulfureux liquide forme avec l'étain de l'hyposulfite de protoxide. L'acide hydrochlorique le dissout : à chaud la dissolution se fait rapidement, et il se forme un protochlorure. L'eau régale est un dissolvant énergique de l'étain qu'elle tend à transformer en bichlorure. Les résultats de la réaction sont très-variables. Si l'acide hydrochlorique domine, on n'a que des chlorures, si l'acide nitrique domine, on a des chlorures et du peroxide. L'acide phosphorique et l'acide arsenique sont décomposés par l'étain. Les acides végétaux ont peu d'action sur lui.

Les alcalis déterminent l'oxidation de l'étain par la tendance qu'ils ont à s'unir au peroxide. Si l'action se passe au contact de l'air, l'oxigène de celui-ci est absorbé. Si c'est à l'abri de ce contact, on obtient de l'hydrogène fourni par l'eau de la dissolution. Les sels oxidans l'attaquent avec énergie. Le nitrate de cuivre mis en contact avec une feuille d'étain, à la température ordinaire, l'oxide si vivement qu'il y a dégagement de lumière. On met le nitrate en poudre sur la feuille d'étain, on l'humecte, on replie la feuille par dessus, et à l'instant la réaction s'opère. L'hydrochlorate d'ammoniaque est décomposé par l'étain à l'aide de la chaleur. Cette réaction remarquable, observée par Proust, est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et d'ammoniaque. Il est évident que l'étain se transforme en protochlorure, qui s'unit à une portion d'hydrochlorate d'ammoniaque non décomposé.

L'étain réduit beaucoup d'oxides, tels que ceux de cuivre, d'argent et de bismuth.

Les oxides d'étain sont facilement réductibles par le charbon et l'hydrogène. Quand ces oxides sont dissous

par des acides, le zinc, le plomb et le fer les réduisent en précipitant l'étain métallique de la dissolution. A sec, le fer décompose le deutoxide, à une température peu élevée.

Protoxide d'étain.

1752. Le protoxide d'étain est une poudre d'un gris plus ou moins foncé, insoluble et insipide. Sa densité est égale à 6,66. Il est très-combustible, car, chauffé à l'air, il en absorbe l'oxigène en brûlant comme l'amadou.

Il est formé de

1 at. étain	735,29	88,06
1 at. oxigène	100,00	11,94
	835,29	100,00

La potasse et la soude le dissolvent aisément. La solution, abandonnée à elle-même pendant douze ou quinze jours, laisse déposer, d'après Proust, de l'étain métallique cristallin, et il reste du stannate de potasse dans le liquide. Les acides dissolvent le protoxide d'étain, mais ils attaquent plus facilement son hydrate. On l'obtient pur en décomposant cet hydrate, à l'aide d'une chaleur rouge.

L'hydrate de protoxide est blanc; desséché, il se conserve bien à l'air, et en absorbe au contraire facilement l'oxigène quand il est humide.

On obtient l'hydrate de protoxide d'étain, en décomposant le protochlorure, au moyen du carbonate de potasse ou de soude. L'acide carbonique se dégage et l'hydrate de protoxide se précipite. On peut le dessécher à 80° sans l'altérer; mais à 100°, il se décompose. En le chauffant au rouge dans une atmosphère d'acide carbonique, on le convertit en protoxide pur.

Acide stannique. Deutoxide ou peroxide d'étain.

1753. Le deutoxide d'étain pur et calciné est blanc. Sa couleur est quelquefois légèrement jaunâtre ou plus foncée, même à froid, mais alors il contient du peroxide de fer. Quand on chauffe le peroxide d'étain, sa couleur se fonce beaucoup ; elle passe du blanc au jaune, puis au brun très-intense ; mais par le refroidissement il reprend la teinte blanche faible qui lui est propre. Il est infusible ; sa densité est égale à 6,78 ou 6,9, d'après P. Boulay.

Le peroxide d'étain se combine facilement avec les bases et joue le rôle d'acide ; il se combine difficilement avec les acides, surtout lorsqu'il a été calciné. Il peut toujours se combiner par voie sèche avec les alcalis.

Le peroxide d'étain doit être placé au rang des acides faibles. Il contient

1 at. d'étain	735,29	78,62
2 at. oxigène	200,00	21,38
	935,29	100,00

On l'obtient en calcinant l'étain au contact de l'air. Il prend alors le nom de *potée d'étain*. Pour avoir de l'oxide plus pur, on chauffe au rouge un mélange d'amalgame d'étain et de peroxide de mercure. Tout le mercure se dégage et l'acide stannique reste pur.

On l'obtient encore en décomposant, par la chaleur, l'acide stannique hydraté. Cet hydrate qui se forme dans un grand nombre de circonstances, contient

1 at. acide stannique	935	89,3
2 at. eau	112	10,7
	1047	100,0

Cet hydrate est blanc et facilement décomposable par la chaleur.

On l'obtient en traitant l'étain par un excès d'acide nitrique étendu et faisant évaporer; il se forme un dépôt blanc grenu. C'est l'hydrate, qui, étant desséché, perd son eau et donne le deutoxide. On l'obtient encore en précipitant le bichlorure d'étain par l'ammoniaque ou par le carbonate de soude en excès; mais les deux procédés fournissent des oxides doués de propriétés bien différentes que M. Berzélius a examinées avec beaucoup de soin; elles jettent un grand jour sur des points très-importans de l'histoire chimique de l'étain et sur la préparation des dissolutions d'étain en usage dans la teinture.

1754. L'oxide formé par l'acide nitrique, bien lavé, mais non calciné, se combine avec l'acide sulfurique sans s'y dissoudre. Il est insoluble dans l'acide nitrique. L'acide hydrochlorique s'y combine, devient jaune, mais en dissout peu. Cet acide forme néanmoins un chlorure soluble dans l'eau, mais la dissolution se trouble par l'ébullition. L'*acide hydrochlorique précipite ce chlorure* de sa dissolution aqueuse; le lavage lui rend la propriété de se dissoudre dans l'eau pure, mais il en est toujours précipité par un excès d'acide. En distillant sur cet oxide de l'acide hydrochlorique concentré, on l'amène au même état que le suivant. On obtient le même résultat si on le chauffe avec un alcali et si on décompose le stannate formé par un excès d'acide hydrochlorique.

L'oxide obtenu par l'ammoniaque se dissout aisément dans l'acide nitrique; mais la dissolution se trouble à 50°. Cependant, elle ne se trouble plus aussi aisément par la chaleur, quand elle contient du nitrate d'ammoniaque. Qand on l'abandonne à elle-même, elle se trouble au bout de quelque temps à la température ordinaire; mais la présence du nitrate d'ammoniaque prévient encore cet effet. Cet oxide se dissout dans l'acide hydrochlorique; la dissolution ne se trouble pas par la chaleur; la présence d'un excès d'acide n'y occasione aucun précipité.

1755. L'étain ne se rencontre dans la nature qu'à l'état de peroxide, et de sulfure double d'étain et de cuivre. Les minerais de peroxide d'étain ne se rencontrent que dans les terrains primitifs; ils sont tantôt en filons ou en amas, tantôt disséminés dans les roches; on a rencontré ces minérais en Angleterre, dans l'Inde, en Saxe et en Bohême. Au Mexique on exploite du peroxide très-pur; on le trouve dans des terrains d'alluvion. Les minérais de l'Inde sont de même nature. La France possède du minérai d'étain, mais il n'est pas exploitable; on a observé à Piriac, en Bretagne, l'étain d'alluvion sur les bords de la mer. Dans le département de la Haute-Vienne on a découvert plusieurs gites de minérai en filons.

L'oxide d'étain se trouve associé avec des arseniosulfures de fer et de cuivre, avec du wolfram, du molybdène sulfuré, avec des pyrites de fer et de cuivre.

Il estd'un brun rougeâtre ou verdâtre; il a souvent le même aspect que le rutile ou deutoxide de titane, avec le quel il est isomorphe. Le plus souvent il est opaque; mais quelquefois il est transparent. Pur, il serait incolore; mais il est toujours coloré par un peu de fer qui s'y trouve mêlé à l'état de peroxide. La potasse caustique chauffée au rouge avec cet oxide le transforme en stannate de potasse soluble dans l'eau. Il est inattaquable par les acides; ce qui permet d'en séparer les substances qui l'accompagnent et qui peuvent être dissoutes par ces agens.

Voici l'analyse de quelques variétés d'oxide d'étain natif.

	D'Alternon en Cornouaillles (1).	Schlackenwald en Bohême (1).	Du Mexique (1).	Etain ligniforme (3).	De Finbo (4).
Oxide d'étain	99,00	99,5	95,0	91	93,6
Id. de fer. . .	0,25	0,5	5,0	9	1,4
Id. de mang.	0,00	0,0	0,0	0	0,8
Silice.	0,75	0,0	0,0	0	0,0
Ox. de tantale	0,00	0,0	0,0	0	2,4
	100,00	100,0	100,0	100	98,2

Protochlorure d'étain.

1756. L'étain, traité par l'acide hydrochlorique bouillant, décompose cet acide et se transforme en protochlorure en dégageant de l'hydrogène très-puant. La liqueur concentrée donne des cristaux en belles aiguilles qui contiennent de l'eau de cristallisation. Chauffées en vase clos, elles perdent leur eau de cristallisation et se convertissent en protochlorure sec pour la majeure partie ; mais il y a toujours un peu d'eau et de chlorure qui se décomposent. De là, du gaz hydrochlorique et du peroxide d'étain en petite quantité. La presque totalité du chlorure se volatilise, sans altération, si on chauffe la cornue jusqu'au rouge naissant.

Celui-ci possède une saveur styptique ; il est fusible et soluble dans l'eau. Cependant la dissolution ne s'opère bien qu'à la faveur d'un excès d'acide hydrochlorique, ce qui indique l'existence d'un hydrochlorate de chlorure que l'on confond souvent avec le chlorure simple. Berthollet s'est assuré que l'eau décompose le protochlorure d'étain. Il se forme un hydrochlorate de chlorure qui reste dissous ; il se dépose une matière blanc jaunâtre qui est composée de protochlorure et de protoxide d'étain. Ce dépôt peut se dissoudre dans l'acide hydrochlorique et

(1) Klaproth. (2) Descostils. (3) Vauquelin. (4) Berzélius.

se transforme ainsi en hydrochlorate de chlorure. Il absorbe très-rapidement l'oxigène de l'air, quand il est humide, et donne ainsi naissance à du bichlorure d'étain et à un composé insoluble de bichlorure et de peroxide de d'étain. L'action est si prompte que si l'on essaie de dissoudre le protochlorure d'étain dans de l'eau aérée, la liqueur se trouble à l'instant même. Le protochlorure d'étain doit être conservé à l'abri du contact de l'air, par suite de cette propriété.

Le protochlorure d'étain peut cristalliser en octaëdres assez volumineux; mais dans le commerce on le trouve en petites aiguilles. Pour l'obtenir sous cette forme, on rapproche les dissolutions de manière qu'elles se prennent presque en masse par le refroidissement; ce qui rend la cristallisation confuse. Son odeur est caractéristique, tant elle est prononcée; on la compare à celle du poisson : elle est extrêmement ténace.

Le protochlorure d'étain est connu dans le commerce sous le nom de *sel d'étain*. En teinture, on s'en sert comme mordant pour les couleurs violacées, dont il rehausse beaucoup l'éclat. Il est indispensable à la préparation du pourpre de Cassius.

Ce composé est formé de

1 at. étain	735	62,5
2 at. chlore	442	37,5
	1177	100,0

Ce composé absorbe aisément le chlore et il est de suite transformé en bichlorure. Un grand nombre de corps le font passer à l'état de bichlorure ou de deutoxide par le simple contact ou à l'aide de la chaleur. C'est ainsi, par exemple, que les sels de peroxide de fer sont ramenés immédiatement à l'état de sels de protoxide quand on les met en contact avec la dissolution de protochlorure d'étain.

Elle transforme les sels bleus de cuivre en protochlorure de cuivre; elle ramène les oxides, les chlorures, les sels et presque tous les composés de mercure à l'état métallique; elle produit dans les dissolutions d'or un précipité pourpre, le *pourpre de cassius*, qui renferme probablement de l'or très-divisé. L'acide arsenique passe immédiatement à l'état d'acide arsénieux; à la longue même, il est ramené à l'état d'arsenic. L'acide chromique repasse à l'état d'oxide vert; l'acide manganésique et tous les oxides de manganèse sont ramenés à l'état de protoxide. Les acides tungstique et molybdique sont transformés de suite en acides tungsteux et molybdeux qui sont bleus. L'oxide d'argent, les oxides d'antimoine et l'oxide de zinc sont ramenés à l'état métallique. En chauffant le protochlorure d'étain avec l'acide nitrique, la réaction est si vive qu'elle se fait presque avec explosion. Dans toutes ces réactions le protochlorure se transforme en bichlorure, en abandonnant la moitié de son étain, qui passe lui-même à l'état de bichlorure, si la matière sur laquelle on agit contient du chlore, ou qui se transforme en peroxide si l'on opère sur un corps oxigéné. Le soufre décompose ce chlorure en donnant naissance à du bisulfure d'étain et à du bichlorure d'étain.

Pour obtenir le protochlorure d'étain, on dispose sur un bain de sable des vases en grés, contenant une partie d'étain en grenailles; on verse par dessus un peu d'acide hydrochlorique et on agite la grenaille, afin qu'elle ait le contact simultané de l'air et de l'acide. Après plusieurs heures, on ajoute l'acide nécessaire pour compléter quatre parties. Il se produit une vive effervescence d'hydrogène chargé d'une substance étrangère, qui lui donne une odeur très-désagréable. On agite de temps en temps avec une baguette de verre; on chauffe le bain de sable dès que l'effervescence devient faible. On augmente progressivement la chaleur et on la soutient jusqu'à ce que le liquide

soit saturé et concentré à 45° degrés environ. On laisse reposer pendant quelques heures, on tire à clair et on fait cristalliser. Au bout d'un jour ou deux, on enlève les eaux-mères, que l'on concentre pour obtenir une nouvelle cristallisation : lorsqu'on n'obtient plus de cristaux, les eaux-mères peuvent être utilisées pour la préparation du bichlorure. Il suffit d'y faire passer un courant de chlore jusqu'à ce que la saturation soit complète.

Le protochlorure d'étain joue le rôle d'acide. M. Apjon a fait connaître un composé de protochlorure d'étain et d'hydrochlorate d'ammoniaque unis atome à atome. Il contient

1 at. protochlorure d'étain	1177	60,3
1 at. hydroch. d'ammon.	668	34,1
2 at. eau	112	5,6
	1957	100,0

Berthollet a constaté l'existence des chlorures doubles d'étain et de potassium, d'étain et de barium, qui, de même que le sel d'ammoniaque, cristallisent en prismes rhomboïdaux terminés par deux biseaux correspondans aux grands angles du prisme. Les chlorures d'étain et de sodium, d'étain et de strontium cristallisent en aiguilles très-fines. Le chlorure d'étain et de calcium est déliquescent; il cristallise difficilement.

Bichlorure d'étain. Liqueur fumante de Libavius.

1757. Le bichlorure d'étain anhydre est un composé liquide qui répand beaucoup de fumées blanches et épaisses au contact de l'air et qu'on connaît par suite de ces propriétés sous le nom de *liqueur fumante de Libavius*. Ce liquide est parfaitement incolore et transparent; il est plus dense que l'eau. On peut le distiller sans qu'il éprouve la moindre altération. Il bout à 120°. La densité de sa vapeur est

égale à 9,2, d'après l'expérience. Le calcul donnerait 8,99.

Le bichlorure d'étain est entièrement soluble dans l'eau et il a une grande tendance à s'unir à ce liquide. Il constitue ainsi un hydrate cristallisable, ce qui explique pourquoi sa vapeur répand d'épaisses fumées dans l'air. Cette circonstance explique aussi pourquoi il jouit de la singulière propriété de se solidifier et de prendre la forme cristalline, quand on y ajoute une petite portion d'eau, comme l'a observé Adet. On entend une sorte de crépitation au moment où ces deux corps se combinent; en versant une plus grande quantité d'eau tout se dissout. L'hydrate de bichlorure d'étain soumis à l'évaporation, perd d'abord son eau en grande partie, mais ensuite une portion de l'eau est décomposée; il se dégage du gaz hydrochlorique, il reste du peroxide d'étain. Cependant cette réaction n'est que partielle, et il se reproduit beaucoup de bichlorure d'étain. Le bichlorure d'étain n'a point la propriété de désoxider les substances qui le sont si facilement par le protochlorure. Ainsi, il est sans action sur les sels de peroxide de fer, sur les sels de mercure, etc. Il est également incapable de colorer en pourpre les dissolutions d'or et de les précipiter, comme le fait le protochlorure.

Le bichlorure d'étain est formé de

1 at. étain	735	45,5
4 at. chlore	884	54,5
2 at. bichlorure	1619	100,0

Autrefois, on l'obtenait en faisant chauffer, dans une cornue de verre munie d'un récipient tubulé, un mélange de 2 parties d'étain amalgamé et réduit en poudre, et de 4 parties de sublimé corrosif pulvérisé. Une portion de l'étain s'allie au mercure et reste dans la cornue; l'autre portion se combine au chlore et se volatilise.

On le prépare aujourd'hui en faisant passer du chlore

sec sur de l'étain chauffé presque au rouge. A cet effet, on place dans un ballon le mélange nécessaire pour produire le chlore. On fait passer le gaz dans une éprouvette ou un flacon tubulé rempli de chlorure de calcium. On le conduit ensuite dans une cornue tubulée qui contient l'étain chauffé. A mesure que l'étain brûle dans le chlore et se convertit en bichlorure, celui-ci va se condenser dans un récipient tubulé adapté à la cornue. Ainsi préparé, le bichlorure est toujours jaune. Il contient du chlore en dissolution. Il faut le mettre en digestion avec de la limaille fine d'étain pendant quelques jours, puis le distiller avec précaution pour ne pas volatiliser le chlorure de fer qui pourrait s'y trouver.

La préparation du bichlorure dissous présente moins de difficulté. En effet, presque toujours, on se contente de faire passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure d'étain ; et quand elle ne colore plus la dissolution d'or, on la fait concentrer convenablement pour son emploi.

1758. On peut aussi l'obtenir, et même plus facilement, en traitant directement l'étain par l'eau régale ; mais ce procédé qui est habituellement mis en usage dans les arts doit trouver sa place ailleurs.

Long-temps avant qu'on ait su en quoi consiste le produit de l'action de l'étain sur l'eau régale, on préparait, en effet, dans les ateliers de teinture pour les couleurs écarlates des dissolutions d'étain dans des mélanges très-variés, mais qui réalisent tous une espèce d'eau régale.

Ces mélanges peuvent se diviser en quatre séries.

1° Des mélanges d'acide nitrique et hydrochlorique ;
2° Des mélanges d'acide nitrique et de sel ammoniac ;
3° Des mélanges d'acide nitrique et de sel marin ;
4° Des mélanges d'acide hydrochlorique et de nitre.

Souvent on combine ces mélanges ensemble. Le résultat final serait toujours du bichlorure d'étain, si on dosait

convenablement. Mais ce bichlorure peut former un sel avec le chlorure de sodium ou l'hydrochlorate d'ammoniaque, ce qui est loin d'être indifférent pour l'emploi, et ceci établit une distinction réelle entre les recettes où les acides sont purs et celles qui sont faites avec des matières salines. Dans quelques recettes il y a excès d'acide nitrique, et alors il se forme du nitrate d'étain. Presque toujours, au contraire, il y manque de l'acide nitrique, et dans ce cas il reste du protochlorure d'étain. C'est même la présence simultanée du bichlorure et du protochlorure qui forme le vrai caractère de la *composition d'étain*, car c'est le nom qu'on donne à cette dissolution. Elle peut donc contenir

Du bichlorure d'étain,
Des chlorures doubles d'étain et de sodium, ou
Des chlorures d'étain unis à l'hydrochlorate d'ammoniaque,
Du nitrate de protoxide d'étain,
Du protochlorure d'étain.

Pour tous les cas où la composition d'étain est employée, on en indiquera la recette; car il est évident que la composition qui convient à certains usages n'est pas celle qu'il faut employer pour les autres.

Je suis persuadé qu'on pourrait substituer constamment à la composition d'étain ordinaire un mélange qu'on pourrait obtenir invariablement identique. Il serait formé en dissolvant une quantité déterminée d'étain dans l'acide hydrochlorique, faisant passer ensuite dans la liqueur une dose calculée de chlore qui amènerait à l'état de bichlorure une portion connue du chlorure et ajoutant enfin du sel ammoniac qui donne de la stabilité au chlorure d'étain.

Le bichlorure d'étain doit former des chlorures doubles très-nombreux. Un seul a été examiné. M. Apjon a rencontré chez un teinturier des cristaux formés de bichlo-

rure d'étain et d'hydrochlorate d'ammoniaque unis atome à atome. Ils étaient en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau froide. Leur solution rougit le tournesol et se trouble quand on la chauffe jusqu'à l'ébullition. Elle donne un bel écarlate avec la cochenille. Ce composé renferme

1 at. bichlorure d'étain	1619	70,5
1 at. hydr. d'ammon.	668	29,5
	2287	100,0

Brômures d'étain.

1759. L'étain brûle au contact du brôme et se combine avec lui, en formant un bibrômure. Celui-ci est blanc, cristallin, très-fusible, très-volatil et légèrement fumant au contact de l'air humide. Il se dissout dans l'eau sans dégager de chaleur sensible. L'acide sulfurique ne l'attaque pas, même à chaud. Le bibrômure fond et se rassemble au dessous de l'acide qui est moins dense que lui. L'acide nitrique le décompose très-aisément et met le brôme en liberté. Il est composé de

1 at. étain	735	27,6
4 at. brôme	1956	72,4
	2691	100,0

En dissolvant l'étain dans l'acide hydrobrômique, on obtient un dégagement de gaz hydrogène et il se forme du protobrômure d'étain. Celui-ci est soluble et peut s'obtenir sous forme solide par évaporation. Il possède les propriétés générales du protochlorure d'étain. Il se compose de

1 at. étain	735	43
2 at. brôme	978	57
	1713	100

Iodures d'étain.

1760. En faisant passer de l'iode en vapeur sur de l'étain chauffé, on obtient le bi-iodure d'étain. C'est un composé fusible, dont la poussière est d'un jaune orangé sale. L'eau le décompose et le transforme en acide hydriodique et acide stannique. Aussi, quand on chauffe ensemble de l'étain, de l'iode et de l'eau obtient-on seulement du peroxide d'étain et de l'acide hydriodique. Le bi-iodure d'étain se compose de

1 at. étain	735	19
4 at. iode	3132	81
	3867	100

Le proto-iodure d'étain se forme aisément par double décomposition, en versant de l'iodure de potassium dans le protochlorure d'étain. Comme ce composé est soluble dans l'iodure de potassium et dans le chlorure d'étain, la précipitation ne s'opère bien qu'autant que, par tâtonnement, on est arrivé à mettre en présence les deux corps à dose convenable pour une réaction complète. Le proto-iodure d'étain se précipite en houppes cristallines d'un beau rouge orangé. Ce composé est un peu soluble dans l'eau et plus à chaud qu'à froid. Ses dissolutions bouillantes laissent déposer des cristaux en belles aiguilles groupées en rosaces et souvent contournées, d'une couleur éclatante rouge orangé avec des reflets jaunes. Ces cristaux sont anhydres. Boulay les a examinés et y a trouvé

1 at. étain	735	32
2 at. iode	1566	68
	2301	100

Le proto-iodure d'étain exposé à l'air humide s'y convertit en peroxide d'étain et acide hydriodique.

Il joue le rôle d'acide et forme avec les iodures basiques des sels que Boulay a examinés. Dans ceux qui sont formés par les iodures de potassium, de sodium, de barium, de strontium et de calcium; il entre 2 at. d'iodure d'étain pour 1 at. d'iodure alcalin. Mais l'iodure d'étain se combine atome à atome avec l'hydriodate d'ammoniaque. Ces iodures doubles se forment en combinant directement l'iodure d'étain avec l'iodure alcalin ou bien en traitant le protochlorure d'étain par un excès de cet iodure alcalin. Dans ce dernier cas, on opère sur des liqueurs concentrée, et elles se prennent en masse par suite de la formation du composé. On exprime la masse dans du papier pour séparer l'eau mère, puis on redissout dans un peu d'eau et on fait cristalliser sous une cloche qui contient de la chaux vive pour maintenir une atmosphère sèche.

Quand on verse de l'eau sur ces composés, l'iodure d'étain se précipite. Un excès d'eau le redissout.

Protosulfure d'étain.

1761. Ce sulfure est gris avec l'éclat métallique. Il est en masse lamelleuse formée de larges aiguilles rayonnées. Il entre en fusion à la chaleur rouge. Ce sulfure peut s'obtenir directement; mais comme il s'unit à un excès d'étain, il est difficile de l'avoir pur du premier coup. Lorsqu'on chauffe un mélange d'étain et de soufre, la masse devient incandescente, une portion du soufre se dégage; il reste un résidu de sulfure d'étain et d'étain. On pulvérise ce résidu, on le mêle avec un excès de soufre et on chauffe de nouveau, jusqu'à ce que le sulfure entre en fusion complète. Dans cet état le sulfure est pur. En décomposant le bisulfure d'étain par une bonne chaleur rouge, on forme également du protosulfure d'étain très-pur qui reste pour résidu.

Ce sulfure est indécomposable par le feu; chauffé à l'air, il se transforme en gaz sulfureux et en protoxide ou en

peroxide d'étain. Le soufre le fait passer à l'état de sesquisulfure à l'aide d'une chaleur rouge obscure. Le sublimé corrosif le transforme en protochlorure d'étain et en or musif. Le mercure est mis en liberté. L'acide hydrochlorique le dissout, dégage du gaz hydrogène sulfuré et forme du protochlorure d'étain. Cette expérience et l'analyse directe montrent que le sulfure d'étain est formé de

1 at. étain	735	78,5
1 at. soufre	201	21,5
	936	100,0

Ce sulfure ne joue pas le rôle d'acide ou du moins il ne forme aucune combinaison remarquable avec les sulfures alcalins.

On obtient un protosulfure hydraté, en versant un monosulfure alcalin dissous dans une dissolution de protochlorure d'étain. C'est un précipité de couleur foncée d'un brun chocolat qui est caractéristique pour les sels de protoxide d'étain ou les dissolutions correspondantes.

Sesquisulfure d'étain.

1762. M. Berzélius a signalé ce sulfure que les chimistes avaient toujours confondu avec le bisulfure. Il est d'un jaune grisâtre foncé, possède l'éclat métallique et fournit une trace brillante quand on le raye avec un corps dur. Un bon coup de feu en dégage du soufre; il reste du protosulfure. L'acide hydrochlorique l'attaque et en dégage du gaz hydrogène sulfuré en formant du protochlorure d'étain; il reste un résidu abondant de bisulfure d'étain. Il se comporte donc comme le sesquisulfure de fer.

Il est composé de

2 at. étain	1470	71,1
3 at. soufre	603	28,9
	2073	100,0

Sous l'influence de l'acide hydrochlorique, 1 atome d'étain se dissout, 1 atome de soufre se transforme en hydrogène sulfuré, et l'autre atome d'étain constitue de l'or musif avec les deux atomes de soufre.

M. Berzélius le prépare en mêlant le protosulfure avec le tiers de son poids de soufre et chauffant le mélange au rouge obscur jusqu'à ce qu'il ne s'en distille plus de soufre. Comme le dosage renferme un excès de soufre, il est évident que le bisulfure prendrait naissance s'il pouvait se former sous ces conditions.

Bisulfure d'étain.

1763. Le persulfure d'étain ou *or musif*, *aurum musivum*, cristallise en belles écailles jaunes hexagones qui ont l'éclat métallique. En masse, il a la couleur du bronze et présente une texture écailleuse. Il est volatil, mais se décompose aisément par la chaleur. Il se transforme, au rouge, en soufre et en protosulfure, mais une petite portion de bisulfure non altéré se sublime toujours et cristallise en belles écailles dorées. Il se décompose par le grillage comme le précédent. L'acide hydrochlorique et même l'acide nitrique sont sans action sur lui ; mais l'eau régale le décompose et le transforme en un sulfate insoluble de peroxide d'étain. Mêlé avec le double de son poids de nitre et chauffé au rouge, l'or musif se décompose avec une violente explosion.

L'or musif est soluble dans les dissolutions de sulfures alcalins. Il en résulte un sulfure double d'étain et du métal alcalin. On tire parti de cette propriété dans l'analyse pour séparer l'étain du fer, du manganèse et en général des métaux qui ne forment pas des sulfures solubles dans les sulfures alcalins. On place les oxides mêlés en présence d'un excès de sulfure alcalin qui transforme tous les oxides en sulfures et qui dissout celui d'étain sans

toucher aux autres. L'or musif est tellement soluble dans les sulfures alcalins, qu'il se dissout dans les hydrosulfates de sulfures avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La potasse liquide agit sur l'or musif comme sur le sulfure d'antimoine. A l'aide de la chaleur, elle dissout tranquillement ce corps et prend une teinte verdâtre. Il se forme un sulfure double de potassium et d'étain et du stannate de potasse. En versant de l'acide hydrochlorique dans la dissolution, on fait reparaître l'or musif, mais à l'état d'hydrate.

L'or musif est composé de

1 at. étain	735,29	64,63
2 at. soufre	402,32	35,37
	1137,61	100,00

1764. Pelletier, à qui l'on doit de nombreuses expériences sur la préparation de l'or musif, a fait voir que ce produit peut s'obtenir par des procédés très-variés. Les anciens chimistes l'obtenaient au moyen du mercure, de l'étain, du soufre et du sel ammoniac employés à parties égales. Kunckel a décrit cette curieuse opération. Avec le mercure et l'étain, on forme d'abord un amalgame qui est très-cassant et qui par suite peut se réduire facilement en poudre. Cet amalgame est mêlé avec le soufre et l'hydrochlorate d'ammoniaque; le mélange est ensuite placé dans un creuset, auquel on adapte un couvercle percé de quelques trous. On expose le creuset pendant six ou huit heures à une température modérée et à peu près égale à celle qui est nécessaire pour sublimer le sel ammoniac. Au bout de ce temps, on trouve le creuset rempli de bel or musif en écailles cristallines. Si la température était trop élevée pendant l'opération, une portion de l'or musif se décomposerait et l'on aurait pour résidu du protosulfure d'étain. Si la température était trop basse, il resterait du soufre

et du sel ammoniac mêlés avec l'or musif. Il arrive presque toujours que la couche supérieure contient ces deux substances en quantité assez notable. On enlève cette couche et on la mêle aux matières employées dans une nouvelle opération.

La théorie de cette opération est compliquée, mais elle est assez claire. L'étain décompose l'hydrochlorate d'ammoniaque et produit ainsi du chlorure d'étain, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Le gaz hydrogène s'unit au soufre et forme de l'acide hydrosulfurique qui se combine avec l'ammoniaque mis en liberté. Il se forme donc de l'hydrosulfate d'ammoniaque qui réagit sur le chlorure d'étain, reproduit de l'hydrochlorate d'ammoniaque et forme du sulfure d'étain. Ce dernier étant très-divisé et se trouvant en présence d'un excès de soufre passe à l'état de bisulfure. Il est même probable que l'hydrosulfate d'ammoniaque se combine avec le soufre pour former un hydrosulfate sulfuré qui donne immédiatement le bisulfure d'étain par sa réaction sur le chlorure d'étain. Le mercure se volatilise à l'état de cinabre sans agir très-efficacement dans l'opération; il n'y est cependant pas tout-à-fait inutile, car il se transforme en sulfure qui, étant décomposé par l'étain, sert à sulfurer celui-ci. Le mercure retrouve dans d'autres parties du mélange le soufre nécessaire pour se sulfurer de nouveau. Mais l'opération peut se faire sans cet auxiliaire, et le véritable rôle du mercure consiste à rendre l'étain cassant et à faciliter sa pulvérisation. Du reste, les vapeurs si abondantes de sel ammoniac et de sulfure de mercure qui se forment, doivent faciliter la cristallisation de l'or musif en lui permettant de prendre l'état gazeux momentanément.

M. de Bullion a fait voir qu'on pouvait obtenir de bel or musif en augmentant un peu la dose du soufre et diminuant celle du sel ammoniac. Il employait 8 parties d'étain, 8 parties de mercure, 10 parties de soufre et

4 parties de sel ammoniac. Du reste, la marche de l'opération était la même.

D'après Pelletier, un mélange à parties égales de limaille d'étain, de soufre et de sel ammoniac, donne de très-bel or musif. Cette expérience démontre que le mercure n'est pas indispensable dans le procédé ordinaire. Les produits volatils recueillis consistaient en hydrochlorate d'ammoniaque, hydrosulfate sulfuré d'ammoniaque, hydrogène sulfuré et soufre. Leur nature prouve la justesse de la théorie exposée plus haut.

Un mélange à parties égales de protosulfure d'étain, de sel ammoniac et de soufre donne les mêmes produits volatils et de l'or musif.

M. Berzélius admet que l'or musif ne peut se produire *qu'en présence du sel ammoniac*, qui entre toujours en effet dans les mélanges destinés à produire l'or musif ordinaire. Il serait donc nécessaire d'examiner de nouveau les expériences suivantes, pour s'assurer si elles fournissent du bisulfure, comme on l'a dit, ou seulement du sesquisulfure, comme on pourrait le conclure des opinions de M. Berzélius à ce sujet.

D'après Proust, si on distille un mélange de protochlorure d'étain et de soufre, il se volatilise du bichlorure d'étain en abondance. L'excès de soufre se sublime, et l'on trouve au fond de la cornue un pain *léger et brillant* d'or musif, dont une partie tapisse la voûte *en fleurs dorées*. Les expressions de Proust ne laissent aucun doute sur la production de l'or musif dans cette expérience, quoique le mélange ne contienne pas de sel ammoniac. Ce procédé serait très-économique.

Le même chimiste a vu que 100 parties de protoxide d'étain et 50 de soufre donnent à la distillation du gaz sulfureux du soufre et laissent un résidu de 120 parties d'un sulfure d'étain qui est évidemment du sesquisulfure; car, d'après cette expérience, il serait formé de

73 d'étain et 27 soufre. La réaction s'opère avec ignition.

D'après Pelletier, la distillation d'un mélange de parties égales de protosulfure d'étain et de cinabre fournit du mercure coulant et de l'or musif. Celui-ci ne se montre, il est vrai, qu'en petite quantité et mélangé avec beaucoup de protosulfure d'étain. Ce prétendu or musif pourrait bien être du sesquisulfure.

Pelletier employait la recette de Bullion et tirait parti des résidus d'opérations manquées en les traitant comme le protosulfure d'étain, qui forme en effet le produit principal des opérations qui ont eu trop de feu. Il plaçait ses mélanges dans un creuset évasé qui n'en était rempli que jusqu'au tiers de sa hauteur. Il introduisait ensuite dans le creuset un couvercle en terre échancré en plusieurs endroits. Ce couvercle entrait dans le creuset jusqu'à un pouce au dessus de la matière. Il adaptait un couvercle à l'ouverture du creuset, comme à l'ordinaire, et il le lutait avec un peu d'argile. Entre les deux couvercles se trouvait ainsi un espace vide où les vapeurs de sel ammoniac venaient se condenser. A la fin de l'opération, on pouvait donc les recueillir. Afin d'obtenir plus facilement une température modérée et uniforme, ce creuset ainsi disposé était placé dans un creuset plus grand et l'intervalle était rempli de sable. L'appareil, placé immédiatement sur la grille d'un fourneau, y était soumis à une température rouge sombre pendant huit à dix heures. Quand on juge que l'opération est achevée, on enlève les couvercles et on examine l'or musif. S'il n'avait pas été suffisamment chauffé on replacerait les couvercles et on continuerait le feu.

L'or musif est employé pour enduire les coussins des machines électriques. On s'en sert dans la peinture d'ornemens pour imiter les tons et les reflets du bronze.

Le bisulfure d'étain hydraté qu'il ne faut pas confondre avec l'or musif, possède des propriétés bien différentes.

Il est d'un jaune pâle, se décompose au feu en donnant naissance à de l'eau, du gaz sulfureux, du soufre, et laisse pour résidu de l'or musif mêlé probablement de protosulfure ou de peroxide d'étain.

Cet hydrate desséché devient d'une couleur jaune obscure et forme une masse à cassure vitreuse. Il se dissout facilement dans la potasse, et il en est précipité par les acides. Il est très-facilement dissous par l'acide hydrochlorique bouillant. Il y a dégagement de gaz hydrogène sulfuré.

On l'obtient par tous les procédés qui servent à préparer le bisulfure d'étain par voie humide. Ainsi, on le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le perchlorure d'étain dissous dans l'eau. Pourvu que le perchlorure soit bien exempt d'acide, il s'y forme un précipité abondant de bisulfure hydraté. Il se prépare également bien au moyen du bichlorure d'étain dissous et des sulfures alcalins en dissolution.

Cet hydrate n'a pas été analysé, mais on peut présumer qu'il contient au moins de l'eau en proportion convenable pour former de l'hydrogène sulfuré et du peroxide d'étain.

Séléniure d'étain.

1756. L'étain et le sélénium se combinent avec production de chaleur. L'étain se gonfle, mais ne devient pas liquide. Le séléniure est gris, avec l'éclat métallique. Le séléniure d'étain laisse dégager son sélénium par la chaleur plus facilement qu'aucun autre séléniure. La combinaison ne se fond pas; le sélénium se volatilise et l'étain reste à l'état d'oxide quand on opère au contact de l'air.

Phosphure d'étain.

1766. En fondant ensemble au creuset, un mélange de parties égales d'étain en limaille fine et de phosphate acide

de chaux, jusqu'à ce que la masse soit en fusion parfaite, on obtient, d'après Pelletier, du phosphure d'étain. Dans cette expérience, l'étain s'oxide en partie aux dépens de l'acide phosphorique, et le phosphore s'unit à l'étain restant. Trois parties d'étain en fournissent deux de phosphure d'étain.

Ce phosphure s'entame au couteau. Frappé sur une enclume, il se laisse aplatir, mais s'exfolie. Sa coupure fraîche est d'une couleur argentine; mais sa limaille terne ressemble à celle du plomb. Chauffé au chalumeau, le phosphore brûle, et le globule se recouvre d'acide phosphorique vitreux. Sa limaille, jetée sur les charbons, s'y enflamme et répand une odeur phosphoreuse en brûlant. Ce phosphure contient, d'après Pelletier, 12 pour cent de phosphore. Il est donc formé de

2 at. étain	1470	88,5
1 at. phosp.	192	11,5
	1662	100,0

On peut l'obtenir par divers procédés. 1° en jetant du phosphore en petits morceaux sur de l'étain fondu dans un creuset. 2° En fondant un mélange à parties égales de phosphate d'ammoniaque et de limaille d'étain. 3° en fondant de même de l'étain et du sel microcosmique.

Le phosphure d'étain se produit par ces divers procédés avec une facilité extrême; il faut donc élever la température jusqu'au rouge naissant et pas au delà.

Arséniure d'étain.

1767. Pour former ce composé, il suffit de mêler dans un creuset de l'étain et de l'arsenic. On chauffe jusqu'à fusion complète. On brasse bien et on coule. L'arséniure d'étain forme des cristaux volumineux; il possède un état métallique remarquable. Il est très-cassant et se laisse pulvéri-

ser facilement. A une température élevée, il perd sans doute une partie de son arsenic, ce qui rend sa composition très-variable. Il m'a paru difficile de combiner l'arsenic à l'étain dans un rapport tel qu'il pût en résulter un arséniure neutre. Je n'ai pu former que des sous-arséniures. Le mieux cristallisé fournissait deux volumes et demi d'hydrogène et un volume d'hydrogène arséniqué par l'acide hydrochlorique.

Il contenait donc

4 at. étain =	2940	86,2
1 at. arsenic =	470	13,8
	3410	100,0

On employait autrefois l'arséniure d'étain pour obtenir le gaz hydrogène arséniqué, mais il est presque impossible d'obtenir un arséniure d'étain qui donne de l'hydrogène arséniqué pur. Toutes les combinaisons d'arsenic et d'étain se dissolvent du reste dans l'acide hydrochlorique bouillant et fournissent des quantités d'hydrogène et d'hydrogène arséniqué proportionnelles à leur composition.

Sels d'étain.

1768. Il est presque aussi difficile d'obtenir des sels bien définis à base de protoxide d'étain qu'à base de peroxide. Aussi les sels d'étain sont-ils peu connus.

Les sels d'étain sont décomposés par le zinc et le plomb, qui en précipitent l'étain métallique. Ils sont également décomposés par les carbonates alcalins, qui en précipitent des hydrates de protoxide ou de peroxide. Ceux-ci sont insolubles dans l'acide nitrique concentré et bouillant.

Les sels de protoxide ont une saveur métallique, astringente et désagréable au plus haut degré. Ils sont incolores ou légèrement jaunâtres. Ils possèdent les propriétés

générales du protochlorure. Ainsi, ils réduisent les sels d'or et de mercure; ils ramènent à l'état de protoxide les sels de peroxide de fer; ils font passer au bleu les acides tungstique et molybdique. Les monosulfures précipitent les sels de protoxide d'étain en brun chocolat foncé. C'est du protosulfure hydraté qui se dépose. Les sels de protoxide d'étain absorbent facilement l'oxigène de l'air et laissent déposer des sous-sels de peroxide qui sont blancs. Le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en blanc.

Les sels de peroxide d'étain n'opèrent aucune réaction réduisante. Les monosulfures y produisent un précipité jaune orangé sale, d'or musif hydraté. Le cyanure jaune de potassium et de fer y occasione un précipité blanc. D'ailleurs ces sels sont incolores et cristallisent très-difficilement. La potasse et la soude caustique y forment un précipité blanc d'acide stannique qui se redissout dans un excès d'alcali.

Les sels d'étain ont été si peu étudiés que leur histoire ne pourra pas être détaillée comme elle mériterait de l'être. C'est une lacune à remplir dans la chimie minérale.

Sulfates d'étain.

1769. Pour former le sulfate de protoxide, Berthollet verse de l'acide sulfurique concentré sur du protochlorure d'étain en dissolution concentrée. Il se forme un dépôt blanc et il se dégage du gaz hydrochlorique. Le dépôt blanc peut être redissous par l'eau; par une évaporation ménagée, il reparaît sous la forme de cristaux prismatiques longs et déliés. C'est le sulfate de protoxide d'étain. Ce sel est blanc, peu soluble, d'une décomposition facile par le feu, qui le transforme en gaz sulfureux et peroxide. On peut le former en faisant chauffer l'acide sulfurique un peu affaibli avec un excès d'étain. Il se dégage du gaz sulfureux, et presque toujours il y a du soufre mis à nu; ce

qui tient évidemment à la décomposition simultanée de l'eau et de l'acide. L'hydrogène et l'acide sulfureux naissans réagissent l'un sur l'autre, reforment de l'eau et déposent du soufre.

Quand on chauffe l'étain avec un excès d'acide sulfurique concentré, il se dégage du gaz sulfureux et l'on obtient du sulfate de peroxide. Celui-ci se forme encore lorsqu'on chauffe le sulfate de protoxide avec de l'acide sulfurique concentré. Il y a dégagement d'acide sulfureux. Il se produit enfin lorsqu'on traite le peroxide d'étain par de l'acide sulfurique. C'est un sel incristallisable. Amené à consistance sirupeuse, il se prend par le refroidissement en masse d'apparence vitreuse, jaunâtre, déliquescente et décomposable par l'eau en sous-sulfate et sulfate acide.

Il est très-probable que l'on pourrait former avec ces deux sels et les sulfates alcalins des sulfates doubles plus stables, qui seraient plus faciles à étudier que les sels simples.

Hyposulfite d'étain.

1770. Quand on met l'étain en contact avec de l'acide sulfureux dissous dans l'eau, l'acide est décomposé. Il se dépose du soufre qui s'unit à une portion de l'étain en formant ainsi du sulfure d'étain. L'oxide d'étain formé, une autre portion de soufre mis à nu et une certaine quantité d'acide sulfureux s'unissent et forment un hyposulfite soluble qui reste dans la liqueur. Il est à base de protoxide. Ce sel n'a pas été étudié. Fourcroy et Vauquelin en ont constaté l'existence.

Sélénites d'étain.

1771. Le sélénite de peroxide est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide hydrochlorique concentré. L'eau le précipite de cette solution. Il se décompose au feu, donne de l'eau et ensuite de l'acide sélénieux; il reste du peroxide d'étain.

Le sélénite de protoxide d'étain n'a pas été examiné. Il partage sans doute les propriétés des sélénites de protoxide de fer et de mercure, et réduit, comme eux, une partie de son acide par l'influence d'un acide plus fort ou même par celle de la chaleur, la base passant à l'état de peroxide d'étain.

Nitrates d'étain.

1772. Les recherches les plus exactes que nous possédions sur ces composés sont dues à Proust, qui a donné le premier une analyse des phénomènes qui se passent dans les réactions de l'acide nitrique sur l'étain.

L'acide nitrique à 15° de l'aréomètre de Beaumé dissout l'étain facilement et sans effervescence. L'action s'opère avec dégagement de chaleur; aussi, pour éviter qu'elle ne change de nature, est-il nécessaire de placer le vase dans de l'eau froide. L'acide et l'eau se décomposent simultanément. L'azote et l'hydrogène sont à la fois mis à nu; il se produit de l'ammoniaque, et par suite du nitrate d'ammoniaque. Il se forme en même temps du nitrate de protoxide d'étain.

Puisque cette réaction remarquable ne donne naissance à aucun gaz, il est évident que tous les produits sont employés, et dès lors son analyse devient facile. On peut la représenter de la manière suivante :

Atomes employés.	*Atomes obtenus.*
8 at. étain	8 at. nitrate de protoxide d'étain,
10 at. acide nitrique,	1 at. nitrate d'ammoniaque.
6 at. eau,	

D'où l'on voit qu'un atome d'acide nitrique décomposé par l'étain a fourni cinq atomes d'oxigène pour faire du protoxide, et deux atomes d'azote. Ceux-ci se sont emparés de six atomes d'hydrogène pour produire de l'ammoniaque, et l'eau décomposée a fourni trois atomes d'oxi-

gène pour former une nouvelle quantité de protoxide. Les huit atomes de protoxide ont absorbé huit atomes d'acide nitrique pour former du protonitrate. Les quatre volumes d'ammoniaque ont produit un atome de nitrate en s'unissant à un atome d'acide nitrique.

En considérant le rapport qui existe entre ces deux sels, il paraît peu probable qu'ils soient combinés; il est plus vraisemblable qu'ils sont seulement mélangés. Quoi qu'il en soit, la liqueur qui les renferme est jaune; elle possède toutes les propriétés des sels de protoxide d'étain, mais elle n'a qu'une existence éphémère. Du jour au lendemain, elle se décompose, et il s'en précipite de l'hydrate de protoxide en poudre blanche. La chaleur facilite singulièrement cette décomposition; mais sous son influence même, il ne se précipite que de l'hydrate de protoxide et il ne se dégage aucun gaz.

Le nitrate de protoxide d'étain doit être formé de

1 at. protoxide	835	55,3
1 at. acide nitrique	677	44,7
	1512	100,0

Le nitrate de peroxide d'étain ne se produit facilement que par l'union directe de l'acide nitrique et du peroxide d'étain. Celui-ci doit être employé tel qu'on l'obtient par la décomposition du bichlorure au moyen des carbonates alcalins. La solution est incolore; elle ne cristallise pas. L'eau tend à décomposer ce sel avec beaucoup d'énergie; aussi se trouble-t-il spontanément et surtout par la chaleur. Ce nitrate doit constituer des sels doubles, si l'on en juge d'après la stabilité qu'il acquiert lorsqu'on le mêle avec du nitrate d'ammoniaque. L'eau ne le décompose plus à froid; à chaud, elle le décompose encore, mais moins aisément. L'action de l'eau précipite toujours du peroxide hydraté.

Quelques chimistes ont assuré que ce nitrate pouvait se former en traitant l'étain par un acide nitrique de densité convenable. On prend de l'acide à 20°; on y jette de temps en temps des feuilles minces d'étain laminé en ayant soin d'attendre que tout soit bien dissous avant d'en ajouter de nouvelles. Mais le sel ainsi produit peut contenir du nitrate de protoxide; il contient toujours du nitrate d'ammoniaque; enfin il est très-difficile d'empêcher le dépôt du peroxide d'étain.

Quand on traite l'étain avec un acide qui marque 25 ou 30° à l'aréomètre de Baumé, on obtient du peroxide d'étain qui se précipite tout entier. La liqueur ne retient que du nitrate d'ammoniaque, sans la moindre trace d'étain. La réaction est des plus vives : il se dégage des torrens de deutoxide d'azote, de protoxide d'azote ou d'azote. Il se produit une grande quantité de chaleur.

L'acide nitrique d'une densité de 1,48 n'agit en aucune façon sur l'étain à la température ordinaire (323).

Phosphates d'étain.

1773. Ils sont blancs, insolubles, fusibles et décomposables par le charbon ou l'hydrogène. Ils laissent du phosphure d'étain pour résidu. On peut les obtenir en traitant directement les oxides par l'acide phosphorique. Ils se forment aussi par la voie des doubles décompositions.

Arséniate d'étain.

1774. L'étain se dissout dans l'acide arsenique avec dégagement d'hydrogène arseniqué. On n'a pas examiné les produits. Les arséniates alcalins forment dans les sels de protoxide d'étain un précipité blanc. L'acide arsenique ne précipite pas les sels d'étain qui renferment un acide minéral, mais il précipite l'acétate de protoxide d'étain.

Borates d'étain.

1775. Se forment par double décomposition et ressemblent aux phosphates.

Carbonates d'étain.

1776. Ces carbonates n'existent pas. Lorsqu'on précipite les chlorures d'étain par des carbonates alcalins, on n'a que des hydrates. Berzélius a observé cependant que l'acide stannique, arrosé d'une solution de carbonate de potasse, devenait capable, quand il avait été lavé, de faire émulsion avec l'eau et de passer au travers du filtre. Cette propriété rend l'analyse des composés d'étain très-difficile, si l'on veut opérer la précipitation par des carbonates alcalins, car en mettant un excès de ceux-ci, l'hydrate de peroxide d'étain acquiert la propriété de couler au travers des filtres avec les eaux de lavage, et on ne peut pas le laver pour en extraire les matières étrangères.

Ces phénomènes ne dépendent pas de la formation d'un carbonate d'étain, mais ils tiennent à la présence de l'alcali qui, s'unit au peroxide d'étain pour former un stannate soluble. L'acide carbonique correspondant à l'alcali ainsi employé, sert à transformer en bicarbonate une portion du carbonate alcalin. Le stannate produit de la sorte, ne fait émulsion qu'avec l'eau pure; la présence d'un sel et du carbonate de potasse lui-même le précipite sur-le-champ.

Stannates.

1777. Guyton Morveau, considérant les réactions du peroxide d'étain, la difficulté qu'on éprouve à le dissoudre dans les acides et la facilité extrême avec laquelle il s'unit à la potasse pour former un sel soluble, proposa, dès l'année 1797, de désigner ce corps sous le nom d'*acide stannique*, et les composés qu'il forme sous celui de *stannates*. Si ces dénominations et les idées qu'elles représentent

n'ont pas été plus généralement adoptées, il faut l'attribuer à l'incertitude qui règne encore sur le rôle du peroxide d'étain comme base salifiable. Les stannates n'ont été étudiés que par M. Berzélius. Les deux variétés d'acide stannique peuvent s'unir aux bases sans perdre leurs caractères respectifs. On les distingue aisément par l'action des acides sulfurique, hydrochlorique ou nitrique ajoutés en excès. En effet, tantôt l'acide stannique se redissout dans l'excès d'acide, tantôt il ne se redissout pas.

Les stannates alcalins sont solubles dans l'eau pure, mais se déposent quand on y ajoute un sel soluble dans l'eau. Leurs dissolutions concentrées se prennent en gelée au bout de quelque temps.

L'acide stannique préparé par l'acide nitrique, se dissout dans la potasse caustique et forme un stannate qui produit des cristaux blancs et grenus, quand on évapore sa dissolution en consistance sirupeuse. L'alcool décompose ce stannate en deux sels, l'un soluble, qui se précipite en poudre blanche, l'autre qui reste dissous. Le premier est un stannate acide; le second un stannate avec excès de base.

L'acide stannique hydraté provenant du bichlorure d'étain, étant mis en contact avec une solution bouillante et étendue de potasse, s'y dissout avec une grande facilité. Une partie de potasse en dissout seize d'acide stannique. La liqueur qui en résulte est d'un jaune foncé par transparence; elle est d'un blanc bleuâtre, opalin par réflexion. L'évaporation la convertit en une gelée qui sèche lentement et qui se convertit en une masse jaune foncé, soluble dans l'eau. Quand on chauffe ce composé jusqu'au rouge, l'acide stannique change de caractère et se sépare en grande partie de la potasse. Il faut ajouter à la masse une quantité plus grande d'alcali et calciner de nouveau si on veut lui restituer ses propriétés primitives. D'où l'on voit que l'acide stannique fait par précipitation possède une capacité

de saturation bien plus grande que celle de l'acide stannique préparé par l'acide nitrique.

La soude agit sur l'acide stannique comme la potasse.

L'ammoniaque produit des composés moins solubles. Aussi, quand on verse du stannate de potasse dans une solution de sel ammoniac, se dépose-t-il du stannate d'ammoniaque. Il reste du chlorure de potassium en dissolution. L'eau pure peut dissoudre le stannate d'ammoniaque; mais la présence d'un sel empêche la solution de s'effectuer. L'ammoniaque lui-même précipite ce stannate de ses dissolutions.

Les stannates de barite, de strontiane, de chaux et ceux des cinq dernières sections, sont insolubles. On les obtient par double décomposition. Les eaux de barite, de strontiane et de chaux forment dans le stannate de potasse des précipités blancs, qui sont des stannates de ces bases.

Alliage d'étain et de fer.

1778. L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer : ces alliages sont cassans et plus ou moins fusibles selon les proportions du fer. Chauffés fortement, ils se fondent; mais à une chaleur douce, il se fait une séparation, une espèce de liquation. Il s'écoule une proportion plus ou moins forte d'étain, et il reste un alliage moins fusible, formé d'autres proportions d'étain et de fer et dans lequel le fer domine.

Le fer-blanc est un alliage de fer et d'étain; c'est du fer recouvert de plusieurs couches d'étain, dont les unes sont alliées au fer et les autres simplement superposées. Il reste pourtant quelque incertitude à ce sujet. Les uns veulent voir dans le fer-blanc une simple superposition de l'étain sur la lame de tôle; les autres pensent, et nous admettons cette opinion, que la couche immédiatement en contact avec le fer y est réellement combinée. Quoi qu'il en soit, la nature du fer-blanc est si rapprochée de celle

des alliages d'étain et de fer que nous en parlerons ici.

Le seul alliage d'étain et de fer qui soit employé dans les arts est celui que M. Biberel a substitué à l'étain pur pour l'étamage du cuivre. Il est composé de 6 d'étain et 1 de fer. Sa densité est de 7.247 ; il est demi-malléable à froid, mais cassant à chaud ; il se coupe au ciseau ; son grain est gris et ressemble à celui de l'acier. Il n'entre en fusion qu'à la chaleur rouge. Cet alliage s'obtient aisément en fondant l'étain avec des rognures de fer-blanc et chauffant jusqu'au rouge pendant quelque temps.

Le fer-blanc n'est autre chose que de la tôle de fer revêtue d'une couche d'étain. Pour l'obtenir, on maintient pendant quelque temps des feuilles de tôle bien décapées dans un bain d'étain. Il se forme un alliage de fer et d'étain avec excès de fer et un alliage de fer d'étain avec excès d'étain. Le premier reste adhérent à la surface de la feuille, le second se dissout dans le bain et s'en sépare ensuite sous forme d'écumes qui viennent nager à la surface du bain. Quand on retire la feuille du bain d'étain, une partie de ce métal reste adhérente à sa surface et se solidifie. Le fer-blanc est donc formé d'une lame de tôle, d'un alliage de fer et d'étain, enfin d'une couche plus ou moins épaisse d'étain.

Le fer-blanc présente l'aspect de l'étain ; il en a l'éclat et la couleur. Il conserve son brillant à l'air mieux que l'étain lui-même, en raison de l'action galvanique qui se produit entre les deux métaux, l'étain étant négatif à l'égard du fer. Mais la moindre fissure qui met le fer à découvert ne tarde point à occasioner une tache de rouille, car, en raison de cet effet galvanique, le fer est devenu plus oxidable qu'il ne le serait par lui-même.

L'Angleterre a long-temps produit le fer-blanc le plus estimé, mais aujourd'hui le France possède des fabriques capables de fournir des produits de la meilleure qualité. Les procédés compliqués de cette industrie seront exposés à la suite du traitement métallurgique du fer.

1779. Le moiré métallique n'est autre chose que du fer-blanc dont la surface a été décapée par les acides. Les cristaux très-fins de la couche superficielle étant dissous, ceux qui composent les couches suivantes sont mis à nu, et comme ils sont plus volumineux et plus réguliers, ils produisent des dessins chatoyans d'un effet très-agréable.

Proust avait remarqué, depuis long-temps, les cristallisations qu'un acide met à découvert sur une lame étamée avec de l'étain pur. Ce n'est pourtant que vers 1816, que M. Alard tira vraiment parti de cette propriété, et qu'il sut en faire naître une industrie nouvelle et très-étendue.

Il résulte des recherches de M. Proust que l'étain le plus pur est celui qui fournit les cristallisations les plus nettes. M. Robiquet a confirmé ce résultat par des essais nombreux. Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est donc celui qui est fabriqué avec de l'étain très-pur. D'un autre côté, si la couche d'étain était trop mince, les cristaux produits seraient peu volumineux, le refroidissement de l'étain ayant été trop rapide. Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit donc être garni d'une couche d'étain plus épaisse que celle qu'on applique sur le fer-blanc ordinaire. On fabrique en Angleterre du fer-blanc qui réunit toutes les qualités désirables et qui prend un très-beau moiré par l'action des acides.

L'acide qu'on applique sur le fer-blanc pour le moirer est presque toujours une espèce d'eau régale. M. Baget conseille les mélanges suivans :

1° Huit parties d'eau, quatre de sel marin, deux d'acide nitrique ;

2° Huit d'eau, deux d'acide nitrique, trois d'acide hydrochlorique ;

3° Huit d'eau, une d'acide sulfurique, deux d'acide hydrochlorique.

Comme les acides qu'on emploie sont loin de se saturer pendant l'opération, on a indiqué divers mélanges d'acides

nitrique et hydrochlorique dans lesquels on fait prédominer tantôt l'un, tantôt l'autre de ces acides ; ce qui doit avoir peu d'influence sur les résultats.

Ainsi, on se sert des mélanges suivans :

4° Deux parties d'acide nitrique, deux d'acide hydrochlorique et quatre d'eau ;

5° Deux d'acide nitrique, une d'acide hydrochlorique et trois d'eau ;

6° Une d'acide hydrochlorique, deux d'acide nitrique et trois d'eau.

Pour moirer le fer-blanc, on chauffe légèrement la feuille, et on y passe à l'aide d'une éponge la liqueur acide que l'on étale bien également. Le moiré apparaît et les cristallisations se dessinent à vue d'œil. Dès qu'elles offrent la vivacité et la netteté convenables, on plonge la feuille d'étain dans l'eau, et on l'essuie doucement pour la débarrasser de l'excès d'acide sans rayer les cristaux.

Pour bien réussir, deux précautions sont indispensables. La première consiste à arrêter à temps l'action de l'acide ; si elle est trop prolongée, la tôle est mise à nu et donne des teintes noires désagréables. La seconde consiste à préserver la surface moirée de toute oxidation ultérieure qui en détruirait l'éclat. Pour y parvenir, il faut que la feuille soit bien lavée, puis séchée rapidement. On la recouvre d'un vernis blanc ou coloré, que l'on a soin de poncer ordinairement pour le rendre plus mince, afin que les jeux de lumière du moiré conservent tout leur éclat.

On modifie presque à volonté la cristallisation de l'étain sur la feuille de tôle et par suite l'aspect du moiré. Dans son état ordinaire, l'étain du fer-blanc a éprouvé une cristallisation lente, et les cristaux présentent des lames fibreuses très-larges, fort étendues, et par conséquent peu nombreuses et d'un effet trop uniforme. On change cet aspect par des moyens très-simples.

La feuille de fer-blanc étant chauffée au point de met-

tre l'étain en fusion, on la saupoudre de sel ammoniac, pour détruire l'oxide formé, et on le plonge brusquement dans l'eau froide. Les cristaux qui se forment alors sont très-nombreux et très-petits; le fer-blanc moiré offre l'aspect du granit poli.

La feuille étant chauffée et l'étain étant fondu, on y projette avec un balai de petites gouttes d'eau. Chacune d'elles, en s'évaporant, refroidit un point de la feuille et détermine un centre de cristallisation. Les cristaux sont plus étendus et offrent souvent l'aspect des nodules de malachite polie.

Au moyen d'un fer chaud qu'on applique par places de manière à mettre l'étain en fusion, on peut tracer des caractères, des dessins qui, en raison de la différence de cristallisation, apparaissent nettement sous l'influence de l'acide. Le même effet s'obtient en promenant le dard du chalumeau sur la feuille d'étain.

Analyse et essai des matières stannifères.

1780. Les matières stannifères que l'on peut avoir à essayer sont peu variées. Les minerais d'étain et les scories du traitement, les étains du commerce et les alliages d'étain sont les principales et les seules dont on veuille s'occuper ici.

1781. *Essai de l'étain de commerce.* L'étain du commerce le plus pur nous vient des Indes orientales; les mines de Banca et de Malaca fournissent celui que l'on préfère pour les usages délicats, tels que la préparation du pourpre de Cassius, la teinture en écarlate. Pour ce genre d'application, il faut en effet de l'étain bien exempt d'arsenic ou de cuivre. Les mines de Cornouailles, celles de la Bohême et de la Saxe fournissent de l'étain moins estimé. L'étain qu'on traite au Mexique doit être très-pur. On peut ranger ces étains dans l'ordre suivant, pour exprimer leur pureté relative :

Étain de Malaca le plus pur.
— de Banca.
— du Mexique.
— d'Angleterre.
— de Bohême.
— de Saxe.

Les métaux qui se trouvent naturellement unis à l'étain, parce qu'ils existent dans ses mines, sont le cuivre, le fer, l'arsenic, le plomb et même le bismuth.

Le plomb, le cuivre et le fer donnent à l'étain une teinte grise. L'arsenic augmente au contraire son éclat et sa blancheur. Les cris de l'étain pur sont forts et peu nombreux; ceux des étains plombeux ou cuivreux sont faibles et multipliés; l'arsenic et le fer changent peu le cri de l'étain.

Que l'on entame d'un coup de ciseau un lingot d'étain et qu'on essaie ensuite de le rompre, la cassure offrira des caractères utiles. En effet, l'étain fin ne rompra qu'autant que la baguette aura été ployée plusieurs fois. La matière s'allongera et se terminera en pointe aux deux bouts; elle paraîtra molle et comme pâteuse; sa couleur sera blanche et mate. La présence du plomb et surtout celle du cuivre et du fer rend la rupture plus facile; la cassure est alors grenue, grise, et n'offre pas l'aspect pâteux. L'arsenic rend l'étain très-cassant. 1/128 d'arsenic dans l'étain suffit pour qu'il soit moins malléable et plus dur que l'étain pur. 1/300 s'y fait facilement reconnaître; 1/100 le rend tout-à-fait cassant.

L'étain fondu et coulé en plaques présente, quand il est pur, une surface brillante et polie. La présence de l'arsenic n'altère pas ce caractère; mais celle du plomb, du cuivre ou du fer donne à la surface un aspect blanc mat, avec des taches ternes qui offrent des indices de cristallisation.

Pendant long-temps on a soumis dans le commerce l'étain à l'épreuve connue sous le nom d'*essai à la balle :* c'est une manière d'en prendre la densité. On coule de l'étain dans un moule à balle, et on pèse celle-ci comparativement avec une balle semblable d'étain pur. La présence du plomb rend l'étain plus dense, et ce mode d'essai n'est vraiment utile que pour indiquer le plomb.

1782. A ces essais vagues la chimie permet d'en substituer de beaucoup plus précis. On dissout l'étain dans l'acide hydrochlorique bouillant ; on recueille le gaz, et on neutralise la dissolution au moyen du carbonate de soude. Celle-ci, traitée par le cyanure jaune de potassium et de fer, fournit un précipité blanc quand l'étain est pur, un précipité teint d'un bleu franc quand il y a du fer, un précipité rosé quand il y a du cuivre, et un précipité pourpre, si ces deux métaux s'y trouvent ensemble. En brûlant le gaz dans une éprouvette, il se fait sur les parois de celle-ci un dépôt brun d'arsenic quand il y a de l'hydrogène arseniqué. Pour doser ces diverses substances, on prend 5 grammes d'étain en grenailles, et on le met en contact avec de l'acide nitrique à 15° de Beaumé. L'action s'opère à froid, et l'étain se dissout en grande partie ; on chauffe doucement, on rajoute de l'acide nitrique, et on évapore presque à sec. L'étain se dépose à l'état d'acide stannique. Le résidu lavé à l'eau bouillante, et les eaux de lavage concentrées, on verse dans celles-ci du sulfate de soude qui précipite le sulfate de plomb ; celui-ci étant séparé, on précipite le fer à l'état d'hydrate de peroxide par un excès d'ammoniaque qui retient le cuivre en dissolution ; enfin, on sature la nouvelle liqueur avec de l'acide hydrochlorique, et on y verse un excès de potasse pour précipiter l'hydrate de deutoxide de cuivre, s'il y en a. Cette analyse n'offre aucune difficulté, si l'on a soin de dissoudre l'étain assez lentement pour qu'il n'y ait pas de matière projetée hors du vase, et si d'ailleurs

tout l'étain a été transformé en acide stannique; ce qui a toujours lieu, quand on emploie un excès d'acide nitrique, et qu'on évapore presque à sec.

La présence du zinc exigerait une modification dans la fin de l'analyse. La liqueur débarrassée de fer devrait être saturée et même rendue acide, au moyen de l'acide sulfurique. On précipiterait le cuivre à l'aide d'une lame de fer. La liqueur contenant alors un sel de protoxide de fer, il faudrait la faire bouillir et y verser de l'acide nitrique pour peroxider celui-ci; on la traiterait par un excès d'ammoniaque qui précipiterait tout l'hydrate de peroxide de fer, et enfin on saturerait la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, on y verserait du carbonate de soude, et on obtiendrait ainsi le carbonate de zinc.

Il est facile de s'assurer de la présence de l'arsenic; mais son dosage offre quelque embarras. L'étain, étant traité par l'acide hydrochlorique, se dissout et dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogène arseniqué. Le gaz doit être recueilli dans une large éprouvette : on l'enflamme sans renverser celle-ci, et on le laisse brûler lentement. Pour peu qu'il s'y trouve d'hydrogène arseniqué, on observe des plaques brunes d'arsenic qui se déposent sur les parois de la cloche. Vauquelin a fait une remarque singulière, c'est que tout l'arsenic ne se transforme pas en gaz hydrogène arseniqué; une portion se dépose en flocons bruns dans la dissolution de protochlorure d'étain obtenue. Ce procédé présenterait donc une grande complication pour l'analyse; car il faudrait doser l'arsenic dans le gaz et dans le résidu.

Le moyen le plus simple consisterait à dissoudre l'étain dans l'eau régale. On saturerait, aussi exactement que possible, la liqueur au moyen du carbonate de soude; on y verserait ensuite de l'acétate acide de plomb, et on aurait un précipité blanc d'arséniate de plomb.

Presque tous les alliages d'étain s'analysent par des

procédés analogues qui seront indiqués successivement.

1783. *Essai des minerais d'étain*. On essaie ces minerais qui sont toujours formés de peroxide mêlé à diverses substances, par trois procédés : le lavage, la voie sèche et la voie humide. Le lavage est le mode d'essai usité dans les mines mêmes ; il sert à reconnaître rapidement si les portions qui se présentent valent la peine d'être exploitées. L'essai par voie sèche est plus exact : on l'emploie dans les travaux métallurgiques pour critiquer et diriger les opérations. Enfin, l'essai par voie humide, le seul qui offre une précision rigoureuse, est celui auquel on a recours dans toutes les occasions importantes.

Klaproth est parvenu le premier à faire une analyse facile des mines d'étain par voie humide. On mêle un gramme de mine bien porphyrisée avec six grammes de potasse caustique, et on chauffe au rouge dans le creuset d'argent. La masse restante doit être dissoute par l'eau et un excès d'acide hydrochlorique ; la partie non dissoute est reprise par la potasse, chauffée et rouge, et alors elle se dissout aisément dans l'eau et l'acide.

La dissolution est évaporée doucement jusqu'à consistance de gelée : on la reprend par l'eau et on filtre. La silice reste sur le filtre. La liqueur doit alors être mise en contact avec un barreau de zinc qui précipite l'étain, le plomb et le cuivre. On sépare ces trois métaux par le procédé indiqué plus haut.

La liqueur, débarrassée d'étain, de plomb et de cuivre, donne le peroxide de fer, en y versant un excès d'ammoniaque; si ce peroxide était mêlé d'alumine, on la séparerait au moyen de la potasse caustique.

Quand on veut seulement doser l'étain par voie humide, on se débarrasse de tous les produits solubles dans l'eau régale ; ce qui laisse seulement dans la mine l'oxide d'étain et quelques silicates. On fait bouillir la mine bien pulvérisée avec de l'eau régale ; les pyrites de cuivre, la pyrite

arsenicale et le wolfram se dissolvent, tandis que l'oxide d'étain n'est nullement attaqué. On reprend alors celui-ci par la potasse, et puis par l'eau et l'acide hydrochlorique; enfin, la solution précipitée par le zinc donne de l'étain pur.

1784. L'essai par voie sèche ne peut que rarement se faire sur le minerai brut : on le fait toujours sur un minerai lavé, ou même sur le minerai déjà traité par l'eau régale. Dans le premier cas, l'alliage qu'on obtient est assez compliqué; dans le second, il ne peut contenir que du fer.

Dans le premier cas, on grille le minerai, on le délaie dans l'eau, on laisse reposer, et, à l'aide d'un syphon, on retire la liqueur trouble. Le minerai d'étain reste au fond du vase. On répète cette opération plusieurs fois, on sèche le minerai et on l'essaie.

Dans le second cas, on délaie dans l'eau le minerai pulvérisé, et on le lave par décantation. On le sèche, on le fait bouillir avec de l'eau régale, puis on étend d'eau, on jette sur un filtre, on lave et on opère l'essai sur le résidu.

L'essai peut et doit presque toujours se faire sans addition, ainsi que Klaproth l'a recommandé. On met dix grammes de matière dans un creuset brasqué, et l'on chauffe pendant une heure au moins ou une heure et demie à une chaleur rouge, afin d'opérer la réduction complète de l'oxide, sans fondre la matière. Au bout de ce temps, on élève la température à la chaleur blanche d'une forge ou d'un fourneau à vent pendant une heure, et l'essai est terminé. On trouve dans le creuset un culot d'étain et une scorie bien fondue retenant quelques grenailles; on pile celle-ci, et l'on en retire les grenailles par le lavage. L'étain ainsi extrait contient presque toujours du fer : on peut l'analyser par voie humide.

Pour faciliter la fusion des scories et permettre de faire cet essai à une température moins élevée, on a proposé l'emploi de divers flux. On réussit assez bien en mêlant

la matière avec son poids de carbonate de soude. Le carbonate de chaux à la dose de 10 ou 12 pour o/o est également employé. Lampadius mêle le minerai avec 3/4 de borax et 1/4 de chaux vive; il obtient un bouton d'étain bien réuni et une scorie transparente. Enfin, on s'est également servi de flux noir, à la dose de 1/3 ou de 1/4 du poids du minerai à essayer.

En général, on peut considérer un essai d'étain par voie sèche comme une opération tout-à-fait semblable à un essai de fer, quoique l'étain soit très-fusible et le fer si peu. Cela tient à ce que ces deux métaux jouissent de la propriété commune de former des silicates de protoxide très-difficiles à réduire par le charbon. Dans les essais d'étain, pour être assuré qu'il ne reste pas de protoxide dans les scories, il faut donc que celles-ci contiennent des bases capables de saturer la silice. D'un autre côté, si la base est puissante, il peut se former des stannates. La chaux, l'alumine conviennent très-bien; mais, pour les mettre à la dose convenable, il faut savoir à peu près combien le minerai contient de silice. Quand on a recours à l'emploi du flux, il reste presque toujours de l'étain dans les scories, et d'autant plus que le minerai est plus pauvre. Il vaut donc mieux en éviter l'usage, ou se borner du moins à celui de la chaux, de l'alumine et de la silice, si le minerai en manque, ayant soin d'opérer à la chaleur d'une bonne forge. Par ce moyen, tout l'étain se réduit; mais avec lui on a le fer, et, par conséquent, un alliage qu'on analyse, au besoin, par voie humide.

Quand le minerai d'étain est pauvre, on peut trouver de l'avantage à le fondre avec de la limaille de fer dans un creuset non brasqué. Une partie du fer passe dans la scorie à l'état de protoxide et y prend la place de l'étain, l'autre s'unit à l'étain métallique et forme un alliage qu'on analyse par voie humide.

Les scories du traitement métallurgique des minerais

d'étain s'essaient par les mêmes procédés et surtout par le dernier; elles fournissent des alliages qui contiennent en général un peu de tungstène, qui s'est concentré dans la scorie à l'état de tungstate. L'acide hydrochlorique bouillant attaque ces alliages, dissout l'étain, le fer et le manganèse qui s'y trouvent; le tungstène reste presque pur pour résidu, ce qui rend leur analyse assez facile.

1785. *Essai mécanique des mines d'étain*. Pour déterminer approximativement la richesse des mines d'étain qu'ils exploitent, les mineurs font usage de l'essai par lavage. Pour avoir un résultat exact le minérai doit avoir été grillé; car alors les sulfures métalliques ont été transformés en oxides; ils ont perdu de leur densité et sont transformés en une poussière très-fine. L'oxide d'étain, au contraire, n'a subi aucune altération. Souvent l'essai se fait sur un minerai non grillé, et il offre alors une approximation moins certaine. Ce procédé repose sur la grande densité de l'oxide d'étain, qui est de 6,9, tandis que les roches qui lui servent de gangue ont une densité de 2,6 environ seulement.

On écrase le minerai de manière à le réduire en poudre fine. On met celle-ci dans une sébile allongée, qui a la forme d'un fond de bateau, et on la délaie dans un peu d'eau. L'essayeur prend la sébile de la main gauche, et, le bras fortement tendu, il la porte à six pouces de son corps, sous une légère inclinaison. Il la ramène vers lui et la frappe fortement contre le pommeau de la main droite qu'il maintient ferme près de son corps. De cette main, il la ramène à sa position primitive en la soulevant un peu par derrière. L'oxide d'étain se dépose trop vite pour suivre le mouvement de l'eau vers la partie inférieure de la sébile, mais les parties terreuses vont s'y déposer. De la main droite, l'essayeur rejette ces portions et recommence le même mouvement, jusqu'à ce qu'il ait obtenu un résidu jaune ou brun d'oxide d'étain mêlé de wol-

fram et de fer arsenical que l'œil y distingue aisément.

Une poignée de minerai ainsi traitée fournit un petit tas d'oxide d'étain dont on compare la largeur à celle d'une pièce de dix sous, d'un franc ou de deux francs; et selon qu'il égale en diamètre une de ces pièces, le minerai n'est pas exploitable, peut supporter les frais ou promet un traitement avantageux.

Ce procédé est loin d'être exact, sans doute; mais il est évident que sa rapidité, et la dextérité qu'acquièrent les ouvriers qui le pratiquent à chaque instant rendent son application fort utile dans le travail du mineur. M. Manie, à qui nous en empruntons la description et qui l'a vu pratiquer dans les mines d'Altenberg, assure que les mineurs saxons ont une telle habitude de la sébile qu'ils peuvent retirer d'un minérai, sans perte notable, tout l'oxide d'étain qu'il contient.

CHAPITRE IV.

ZINC. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1786. LE zinc n'était pas connu des anciens; les Grecs, les Romains et les Arabes n'ont fait en aucune manière mention de ce métal, quoiqu'ils aient connu le laiton, dont le zinc forme un élément essentiel. Les premières notions sur l'existence du zinc remontent au douzième siècle. On le désignait sous les noms de *speltrum*, *speauter*, *étain des Indes*.

En effet, l'exploitation du zinc en Chine ou dans les Indes paraît remonter à une époque fort reculée. Le commerce introduisit en Europe, il y a deux cents ans environ,

le zinc des Indes en assez grande quantité pour la fabrication du laiton. C'est seulement vers le milieu du dernier siècle que les travaux de Swab, de Margraaf, de Cronstedt et de Rinmann ont fait adopter un procédé propre à l'exploitation des mines de zinc de l'Europe. C'est le procédé de distillation *per ascensum* qui est encore en usage en Silésie et dans d'autres localités.

Les Chinois faisaient usage d'un procédé différent, la distillation *per descensum*. Vers 1770, ce procédé fut importé en Angleterre par un fabricant qui avait été exprès en Chine pour y étudier cette industrie. Le procédé chinois, généralement suivi en Angleterre, commence à se répandre sur le continent.

1787. Le zinc est un métal blanc bleuâtre; sa couleur se rapproche de celle du plomb; il est assez éclatant. Sa texture est lamelleuse et souvent à très-grandes lames. Il est malléable à froid et se laisse réduire en lames minces ou tirer en fils assez fins; mais au dessus de 100°, il est moins malléable. Un fil de 2 millimètres de diamètre supporte 12 kilog. avant de rompre. Sa densité varie de 6,8 à 7,19 ou 7,20. Le zinc a une odeur particulière. Il fond à 374 centig., d'après Guyton-Morveau. Au rouge, il devient très-liquide; il est très-volatil et peut se distiller au rouge blanc. Refroidi lentement ou en condensant ses vapeurs, il cristallise.

A la température ordinaire, il n'est pas altéré par l'air sec, mais il l'est facilement par l'air humide. Il se recouvre d'une légère couche d'oxide qui ternit sa surface. Chauffé à l'air, il s'oxide rapidement; dès qu'il est arrivé à son point de fusion, il se recouvre d'un pellicule d'oxide. Chauffé au rouge blanc, il s'enflamme et brûle avec une grande vivacité. Sa vapeur arrivant dans l'air y prend feu et donne naissance au protoxide. La flamme est blanche, d'un éclat éblouissant; ce qui vient à la fois de ce que la température s'élève beaucoup et de ce que la flamme contient un oxide solide. L'oxide de zinc se dépose sur les parois du

creuset ou se répand dans l'air en filamens floconneux. Le zinc décompose l'eau à la chaleur rouge. A froid, sous l'influence des acides les plus faibles, il peut la décomposer aussi, et il le fait souvent avec une grande énergie. Le zinc pur se dissout bien plus lentement dans les acides que le zinc du commerce. Le premier exige huit jours pour produire l'effet que l'autre réalise en une heure.

Ce fait, observé par Proust d'abord, a fixé récemment l'attention d'un habile physicien, M. Aug. de la Rive, qui s'est assuré, par des essais rigoureux, que le zinc du commerce doit son action si énergique sur les acides à la présence des métaux étrangers qui l'accompagnent toujours. En formant des alliages de 9 parties de zinc et de 1 partie de ces divers métaux, M. de la Rive a vu qu'on pouvait les ranger dans l'ordre suivant, pour exprimer l'énergie avec laquelle ils décomposent l'eau, sous l'influence de l'acide sulfurique.

	Gaz obtenu dans le même temps.
Zinc du commerce et alliages de zinc et fer. . .	100
alliages de zinc et cuivre..	43
Id. de zinc et plomb..	15
Id. de zinc et étain..	12
zinc distillé. . . .	5

Il n'est pas nécessaire d'unir au zinc 1/10 de fer pour le rendre aussi énergique que le zinc du commerce; il suffit de 2/100 pour produire l'effet. On peut même obtenir un effet très-énergique en entourant le morceau de zinc d'une spirale en platine.

M. de la Rive a cherché d'un autre côté quel est l'acide le plus convenable pour produire une dissolution rapide, et il a vu que c'est celui que l'on forme en mêlant 100 parties d'eau avec 33 parties d'acide sulfurique au moins et 50 parties d'acide au plus.

Considérant, d'une part, que ces mélanges acides sont précisément ceux qui possèdent au plus haut degré la fa-

culté conductrice pour l'électricité, et d'autre part que le zinc du commerce se trouve au même état que l'élément d'une pile par suite de son union avec des métaux hétérogènes, M. de la Rive admet que l'énergie plus ou moins grande que le zinc met à décomposer l'eau dépend d'un effet galvanique. Reste à expliquer pourquoi la présence du sulfate de zinc ralentit l'action de l'acide.

Le zinc enlève l'oxigène à un grand nombre d'acides. Sous l'influence de l'eau ou de l'air, les alcalis puissans, la potasse, la soude ou l'ammoniaque oxident le zinc. Quand l'action s'opère aux dépens de l'eau, il y a dégagement de gaz hydrogène. Les sels qui cèdent aisément leur oxigène comme les nitrates et les chlorates, détonnent avec lui à une chaleur peu élevée.

1788. Le zinc du commerce contient toujours des matières étrangères. M. Vogel a trouvé 1/300 de carbone ou de plomb dans le zinc de Liége. Le zinc peut renfermer en outre de l'arsenic, du cuivre et du cadmium. Il contient toujours un peu de fer et de manganèse. Quand on dissout le zinc dans l'acide hydrochlorique ou sulfurique, l'arsenic se dégage à l'état d'hydrogène arseniqué; le manganèse et le fer se dissolvent avec le zinc; le plomb et le cuivre restent à l'état d'une poudre noire qui n'a pas la moindre apparence métallique.

Pour analyser le zinc du commerce, on le dissout dans l'acide sulfurique faible, et on dirige le gaz qui se dégage au travers d'une dissolution de sulfate de cuivre. Il s'y forme un dépôt d'arséniure de cuivre qui sert à doser l'arsenic. Le résidu noir qui reste à la fin de la dissolution contient le plomb et le cuivre. La dissolution traitée par l'hydrogène sulfuré laisse déposer du sulfure de cadmium. On porte ensuite le fer à l'état de peroxide au moyen du chlore ou de l'acide nitrique; on sépare enfin le fer et le zinc qui restent en dissolution, au moyen de l'ammoniaque en excès, qui précipite le peroxide de fer

et qui redissout l'oxide de zinc. L'étain, s'il y en a, se dose à part au moyen de l'acide nitrique, qui dissout tous les autres métaux et qui le laisse à l'état d'acide stannique. Ces matières étrangères sont ordinairement en petite quantité. Pour doser le carbone avec précision, il faudrait se servir du procédé que M. Gay-Lussac a mis en usage pour l'analyse des fontes.

Pour purifier le zinc du commerce, on le soumet à la distillation. A cet effet, on le place dans une cornue en grès dont le col est incliné sous un angle de 45°, et on chauffe la cornue au rouge presque blanc. Le zinc se volatilise et coule par le bec de la cornue dans une terrine pleine d'eau que l'on place au dessous de celui-ci.

Protoxide de zinc.

1789. L'oxide de zinc préparé par la combustion du métal est anhydre, pulvérulent et grenu. Il est ordinairement en flocons légers, blancs, cotonneux et élastiques. C'est cette variété que les anciens chimistes désignaient sous les noms de *nihilum album*, *lana philosophica*, *fleurs de zinc*, *pompholix*. Obtenu au moyen du carbonate calciné, il est en poudre fine, dont les grains sont sans adhérence.

Cet oxide est insipide, inodore et infusible. La chaleur le fait passer du blanc éclatant, qui est sa couleur naturelle, au jaune serin. Il redevient blanc par le refroidissement, à moins qu'il ne contienne un peu de peroxide de fer. Il se réduit facilement par le charbon à une chaleur rouge, en donnant naissance à du gaz oxide de carbone. Il se réduit aisément aussi sous l'influence de l'hydrogène. Il est insoluble dans l'eau. Il se combine bien avec les acides et fournit des sels assez stables. L'oxide de zinc produit par la calcination, absorbe même assez rapidement l'acide carbonique de l'air et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides. Lorsqu'il est hydraté, il se dissout dans les alcalis et constitue ainsi de véritables zincates.

Il est formé de

1 at. zinc	403,32	80,1
1 at. oxig.	100,00	19,9
	503,32	100,0

1790. On l'obtient, en chauffant le zinc au rouge vif, dans un creuset, et enlevant l'oxide au moyen d'une spatule à mesure qu'il se produit. On peut également le préparer en précipitant un sel de zinc au moyen du carbonate de soude, lavant le précipité de carbonate de zinc et le chauffant au rouge pour le décomposer.

Le précipité blanc que les alcalis forment dans les sels de zinc est sans doute quelquefois un hydrate, mais il est bien difficile de l'obtenir exempt d'acide. On obtient cet hydrate en dissolvant l'oxide de zinc dans l'ammoniaque et faisant bouillir la liqueur. L'ammoniaque se dégage et l'hydrate se dépose.

Le pompholix, ou oxide de zinc, obtenu par sublimation est toujours pur lorsqu'il est recueilli avec soin. Il peut renfermer quelques grains de zinc métallique ; mais on les sépare aisément en délayant la matière dans l'eau et décantant. On le falsifie avec de l'amidon, de la craie, du carbonate de magnésie ou de l'argile. On découvre aisément l'amidon par l'iode. L'argile se sépare au moyen de l'acide acétique, qui dissout l'oxide de zinc et qui la laisse pour résidu. Le zinc étant séparé de la dissolution par un hydrosulfate, on y cherche la chaux ou la magnésie par les moyens ordinaires.

Quand on traite des minérais de fer qui contiennent du zinc, il se volatilise dans le haut du fourneau des fumées d'oxide de zinc que l'on recueille et que l'on nomme *tuthie* ou *cadmie*. Ce produit est essentiellement composé d'oxide de zinc, qui s'y trouve quelquefois en cristaux distincts. Voici quelques analyses de cadmies des haut-fourneaux.

	Marche-les-Dames (1).	Ardennes (2).	New-York (3).
Oxide de zinc.	90,1	94,0	93,5
Protoxide de fer. . .	1,6	2,6	3,5
Oxide de plomb. . . .	6,0	2,4	0,0
Laitier.	1,8	0,0	0,0
Charbon.	0,5	0,5	1.0
	100,0	99,5	98,0

Les cadmies se dissolvent facilement dans les acides puissans et même dans l'acide acétique.

Peroxide de zinc.

1791. C'est probablement un bioxide. On l'obtient en ajoutant de l'eau oxigénée à une dissolution de sulfate de zinc et précipitant le protoxide au moyen de la potasse. Le protoxide naissant se transforme en peroxide. Celui-ci est blanc; il perd son excès d'oxigène spontanément, et à plus forte raison à 100°. Les acides le décomposent en donnant naissance à des sels de protoxide de zinc et à de l'eau oxigénée.

Chlorure de zinc.

1792. Ce composé était autrefois connu sous le nom de *beurre de zinc*. Il est formé de

1 at. zinc	403,32	47,63
2 at. chlore	442,64	52,37
	845,96	100,00

Le chlorure de zinc est blanc, très-styptique et capable à très-faible dose d'exciter le vomissement. Il est très-soluble dans l'eau. Il ne s'obtient cristallisé qu'avec peine, tant il est soluble. Ce chlorure est très-fusible et se volatilise au rouge; ses vapeurs se condensent et cristallisent en aiguilles. Sa dissolution aqueuse étant soumise à l'éva-

(1) Bouesnel. (2) Drapiez. (3) Torrey.

poration, décompose un peu d'eau et fournit du gaz hydrochlorique et de l'oxide de zinc; mais la majeure partie du chlorure se volatilise sans altération.

On obtient le chlorure de zinc, soit en faisant passer le chlore sec sur du zinc chauffé au rouge, soit en dissolvant le zinc dans l'acide hydrochlorique. Autrefois, on le préparait en distillant un mélange d'une partie de zinc et de deux parties de sublimé corrosif.

Brômure de zinc.

1793. Il s'obtient en faisant arriver le brôme en vapeur sur le zinc chauffé au rouge. Le zinc, le brôme et l'eau, simplement agités ensemble, produisent aussi ce brômure avec développement considérable de chaleur. La solution qui en résulte est incolore; évaporée jusqu'à pellicule, elle se prend en masse cristalline par le refroidissement.

Ce brômure a une saveur sucrée et astringente, comme celle des composés de zinc solubles. Il est très-déliquescent et presque incristallisable. Il se dessèche au feu et fond ensuite à une température rouge. Il produit alors un liquide incolore, qu'une chaleur plus forte fait sublimer sous forme de vapeurs blanches. L'alcool et l'éther le dissolvent : il en est de même des acides acétique et hydrochlorique, ainsi que de l'ammoniaque. Le brômure de zinc est formé de

1 at. zinc	403,32	29,19
2 at. brôme	978,30	70,81
	1381,62	100,00

Iodure de zinc.

1794. Cet iodure s'obtient facilement en mettant de l'iode dans l'eau en présence d'un excès de zinc. Il suffit de chauffer un peu le mélange, pour déterminer la réaction qui ne tarde pas à être complète, ce que l'on connaît à la décoloration du liquide. On fait évaporer la liqueur dans une

cornue, et lorsque l'eau s'est dégagée en entier, l'iodure de zinc entre en fusion et se volatilise à son tour en beaux cristaux prismatiques. L'air décompose la dissolution d'iodure de zinc, oxide le métal et met l'iode en liberté. Cette dissolution peut, comme celle des iodures alcalins, se charger d'une quantité très-considérable d'iode. Cet iodure est formé de

1 at. zinc	403,32	20,48
3 at. iode	1562,32	79,52
	1965,64	100,00

Sulfure de zinc.

1795. Le sulfure de zinc anhydre est un produit qu'on ne forme artificiellement qu'avec difficulté. On le rencontre en abondance dans la nature. Il prend alors le nom de *blende*.

En considérant les réactions générales du zinc, la facilité avec laquelle il s'unit à l'oxigène, au chlore et aux autres corps fortement électro-négatifs, la résistance qu'il oppose à l'action du soufre est un fait très-remarquable. Cette propriété du zinc fut découverte par Malouin en 1742; ce chimiste la mit en évidence par des expériences que nous allons rappeler. Quand on chauffe ensemble du zinc et du soufre, on obtient pour résidu la plus grande partie du zinc non altéré; ce métal est recouvert d'une petite quantité de crasses pulvérulentes, qui sont peut-être de l'oxisulfure de zinc. Le sulfure d'antimoine, qui jouit de la propriété si bien connue des alchimistes de sulfurer presque tous les métaux excepté l'or, n'exerce aucune action sur le zinc; enfin, le foie de soufre lui-même, qui sulfure l'or si facilement, ne peut pas sulfurer le zinc.

La blende est le minerai de zinc le plus commun; elle est identique avec le sulfure artificiel. On la rencontre

souvent mélangée au sulfure de plomb. La couleur de la blende varie; tantôt elle est jaune et transparente, tantôt rouge transparente, tantôt enfin brune; elle est souvent cristallisée, quelquefois compacte ou lamelleuse. Sa structure est radiée, fibreuse ou lamelleuse; elle cristallise en tétraèdres. Sa densité est de 4,07; elle est phosphorescente par la chaleur et le frottement.

La blende, soumise à l'action de l'air à une température très-élevée, se transforme en gaz sulfureux et oxide de zinc. Mais il se forme toujours du sulfate de zinc. Ce grillage exige un bon coup de feu. Elle est très-faiblement attaquée par l'acide hydrochlorique, quand elle est pure; mais quand elle renferme du sulfure de fer en combinaison, elle l'est plus aisément, et il se dégage du gaz hydrosulfurique. Elle est attaquée par l'acide nitrique et l'eau régale.

Le charbon décompose la blende à la chaleur blanche et donne du sulfure de carbone et du zinc métallique. L'hydrogène la décompose aussi et fournit du zinc et de l'hydrogène sulfuré, quoique d'autre part ce gaz soit facilement décomposé par le zinc. Le fer pur agit sur le sulfure de zinc. A une température blanche, il se forme du sulfure de fer. Le sulfure de zinc se combine facilement par la voie sèche avec les sulfures alcalins. Il est décomposé par le peroxide de maganèse; il se dégage de l'acide sulfureux; le manganèse se trouve réduit à l'état de protoxide et le zinc est oxidé. Le deutoxide de cuivre est ramené à l'état métallique par le sulfure de zinc; il se forme du gaz sulfureux et de l'oxide de zinc.

M. Berthier a obtenu le sulfure de zinc artificiel semblable à la blende, en chauffant du sulfate de zinc sec dans un creuset brasqué, à la chaleur blanche, pendant une heure. Le résidu est une masse friable d'un blond clair formée de grains cristallins.

La composition de la blende varie beaucoup sous le

rapport du sulfure de fer qui s'y trouve mêlé ou combiné ; elle contient quelquefois des traces de cuivre ou de plomb qui s'y trouvent à l'état de cuivre pyriteux et de sulfure de plomb. On y trouve, dans beaucoup de localités, un peu de sulfure de cadmium.

Voici quelques analyses de blende.

	Brune. Luchon (1).	Gris foncé. Angleterre (1).	Brune. Chéronies (2).	Brune. L'Argentière (1).	Brune. Cogolin (1).	Noire. Marmato (3).
Sulfure de zinc. . .	94,6	93	86,2	84,5	82	77
Protosulf. de fer..	5,4	7	13,8	15,5	18	23
	100,0	100	100,0	100,0	100	100

La blende noire de Marmato contient, d'après M. Boussingault, un atome de sulfure de fer et trois de sulfure de zinc. Il paraît que les autres sont de simples mélanges de sulfure de zinc avec ce composé.

Proust a fait l'analyse d'un sulfure de zinc qui ne contenait que 15 pour cent de soufre. Mais en général, la composition de la blende correspond très-bien à celle du protosulfure de zinc. Celui-ci est formé de

1 at. zinc	403,32	66,8
1 at. soufre	201,16	33,2
	604,48	100,0

Quand on précipite les dissolutions de zinc au moyen d'un hydrosulfate, on obtient un sulfure de zinc hydraté qui est d'un blanc légèrement rosé. Ce sulfure hydraté se dissout facilement dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il contient l'eau nécessaire pour transformer le zinc en oxide et le soufre en acide hydrosulfurique.

Oxisulfures de zinc.

1796. M. Kersten a observé cet oxisulfure qui est formé de quatre atomes de sulfure de zinc et d'un atome d'oxide

(1) M. Berthier. (2) M. Lecanu. (3) Boussingault.

dans des produits métallurgiques des usines des environs de Freiberg. On y fond au demi-haut fourneau plusieurs sulfures et principalement le sulfure de zinc et le sulfure de fer avec leurs gangues pour les concentrer en mattes. Dans ces opérations, il se dépose contre les parois du fourneau, aux environs de la tuyère, des crasses jaunes, lamelleuses, cassantes, qui renferment quelquefois des cristaux en prismes hexagones, transparens et assez volumineux. Ce sont ces cristaux qui ont été analysés. Quand on décompose le sulfate de zinc par l'hydrogène, il se produit encore un oxisulfure de zinc. Celui-ci est formé, d'après M. Arfvedson, d'un atome d'oxide et d'un atome de sulfure de zinc. Il est pulvérulent.

Séléniure de zinc.

1797. Il est aussi difficile de faire le séléniure de ce métal que de produire le sulfure. Si on chauffe ensemble du zinc et du sélénium, le dernier se liquéfie à la surface du zinc, qui en devient comme amalgamé, et par une chaleur plus forte, le séléniure se volatilise en laissant le zinc couvert d'une pellicule jaune de citron. Si on fait passer sur du zinc chauffé au rouge, du sélénium en vapeur, la masse prend feu, fait explosion, et la partie intérieure du vaisseau se trouve tapissée d'une couche pulvérulente, jaune de citron. Cette poudre est du séléniure de zinc; ce séléniure se dissout dans l'acide nitrique avec dégagement de gaz nitreux. La poudre devient d'abord rouge par la dissolution du zinc et la séparation du sélénium; mais ensuite celui-ci se dissout aussi dans l'acide.

Arséniure de zinc.

1798. Le zinc, qui s'unit si difficilement au soufre, au sélénium et au phosphore, peut se combiner directement au contraire avec l'arsenic. Les premières expériences tentées sur ce sujet sont dues à Malouin. Ce chimiste parvint

à former l'arséniure de zinc en distillant un mélange de zinc, d'acide arsénieux et de suif. M. Soubeiran s'est occupé dernièrement de ce composé. Il le prépare en mettant une partie d'arsenic dans une cornue de grès; par dessus, on ajoute une partie de zinc en grenailles. On élève peu à peu la température, et vers la fin de l'opération, on donne un bon coup de feu pour fondre l'arséniure.

On trouve dans la cornue un culot bien fondu, cassant, d'une couleur grise et d'une structure grenue. Cet arséniure, traité par l'acide hydrochlorique concentré, donne du chlorure de zinc et de l'hydrogène arséniqué pur. L'acide sulfurique faible le dissout aussi; il se forme du sulfate de zinc et de l'hydrogène arséniqué. D'où l'on voit que cet arséniure est composé de

2 at. arsenic	940	43,7
3 at. zinc	1209	56,3
	2149	100,0

Phosphure de zinc.

1799. Il est rare qu'on puisse former le phosphure de zinc, sans donner naissance en même temps à un produit volatil d'un blanc d'argent ou quelquefois rougeâtre, cristallisé en aiguilles. Pelletier regarde ce produit, découvert par Margraaf, comme un oxiphosphure de zinc.

En chauffant du zinc et du phosphore dans une cornue et recohobant, on obtient du phosphure de zinc et les fleurs de Margraaf; elles sont rouge orangé. En chauffant six parties d'oxide de zinc, six de phosphate acide de chaux, et une de charbon dans une cornne de grès, il se sublime des fleurs blanches et il reste un résidu de phosphure de zinc. Il serait intéressant d'étudier ce composé volatil.

Le phosphure de zinc est un peu malléable. Il répand l'odeur du phosphore sous la lime ou le marteau. Il est d'une couleur plombeuse. Il est fusible et possède l'éclat métallique.

SELS DE ZINC.

1800. Le protoxide de zinc joue le rôle de base salifiable et celui d'acide faible; c'est lui qui constitue tous les sels de zinc et tous les zincates connus. Le deutoxide ne s'unit à aucun acide, ni à aucune base. Les sels de protoxide de zinc sont caractérisés par les propriétés suivantes.

Les sels de zinc sont incolores et souvent solubles. Ils ont une saveur styptique et astringente. Quand ils sont solubles, ils excitent le vomissement, même à faible dose. Ces sels exercent toujours une réaction acide. On ne connaît aucun réactif qui agisse sur les sels de zinc d'une manière tranchée, et comme aucun métal ne peut d'ailleurs précipiter le zinc de ses dissolutions, il n'est pas toujours facile de reconnaître un sel de zinc avec certitude, quand on opère sur de petites quantités de matières.

La potasse et la soude y forment des précipités blancs, qu'un excès d'alcali redissout. L'ammoniaque produit le même effet, ce qui les distingue des sels d'alumine. Les carbonates de potasse et de soude en précipitent du carbonate de zinc, et ce précipité blanc ne se redissout pas dans un excès du carbonate employé. Le cyanure jaune de potassium et de fer, les monosulfures alcalins y forment des précipités blancs. L'hydrogène sulfuré précipite en blanc les dissolutions bien neutres.

Sulfate de zinc.

1801. C'est le vitriol blanc des anciens chimistes, qui se sont long-temps obstinés à le considérer comme du sulfate de fer modifié. Il cristallise en prismes transparens qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation. Sa densité est de 1,912. A la température ordinaire, 100 parties d'eau en dissolvent 140 de ce sel. La dissolution très-dense qui en résulte est mise à profit dans la fabrication des lampes hydrostatiques.

Soumis à l'action du feu, le sulfate de zinc entre en

fusion, perd son eau de cristallisation et ensuite une partie de son acide à l'état d'acide sulfurique anhydre ou de gaz sulfureux et oxigène. La chaleur étant poussée même jusqu'au rouge très-vif, le sulfate de zinc ne perd pas encore tout son acide et reste à l'état de sous-sulfate. En général, on peut considérer le sulfate de zinc comme un sel assez stable. Il résiste bien mieux à l'action du feu que le sulfate de fer ou celui de cuivre. L'hydrogène fait passer le sulfate de zinc à l'état d'oxisulfure. Il se dégage de l'eau et du gaz sulfureux. Le carbone le ramène à l'état de sulfure de zinc, quand on chauffe du sulfate de zinc dans un creuset brasqué. Mais en opérant à une chaleur blanche très-soutenue, il se volatilise beaucoup de zinc, le sulfure étant lui-même décomposé par le charbon avec formation de sulfure de carbone.

Le sulfate neutre de zinc est formé de

1 at. protoxide de zinc	503	50,1
1 at. acide sulfurique	501	49,9
	1004	100,0

Le sulfate cristallisé peut contenir des proportions d'eau très-variables. Berzélius et Trommsdorf en ont trouvé 36 pour cent, ce qui correspond à 10 atomes; Kirwan et Bergmann en ont obtenu 40 pour cent, ce qui coïncide avec 12 atomes; Mitscherlich en a rencontré 44 pour cent, ce qui représente 14 atomes. D'où l'on voit que la quantité d'eau varie sans doute avec la température à laquelle le sel a cristallisé.

1802. Le vitriol blanc du commerce présente des quantités d'eau variables; il renferme ordinairement du sous-sulfate de zinc; il contient en outre du sulfate de fer, du sulfate de cuivre et quelquefois de l'alun et des traces de sulfate de cadmium. Ces résultats sont faciles à comprendre quand on connaît la grande complication du minerai qui fournit la majeure partie du vitriol blanc du commerce. Celui-ci est un produit accidentel de l'exploitation de la mine de plomb

du Rammelsberg que l'on exploite à Goslar. Elle contient des sulfures de plomb, de cuivre, d'argent, de zinc et de fer. Des portions riches en zinc, on extrait par le grillage et le lavage un mélange de sulfate de zinc et de sulfate de fer. Évaporé à sec et distillé dans des cornues de terre, ce mélange fournit de l'acide sulfurique fumant. Il reste un résidu formé de colcothar et de sulfate de zinc. Celui-ci s'extrait par des lavages et cristallise en masse au moyen d'une évaporation convenable. La présence des sulfates de fer, de cuivre et de cadmium, celle de l'alun sont donc faciles à concevoir. Au reste, le sulfate de fer seul s'y trouve en quantité notable, et on l'en débarrasse très facilement.

Pour cela, on transforme le protoxide de fer en peroxide, au moyen d'un courant de chlore qu'on fait passer dans la dissolution de sulfate de zinc. Quand le chlore est en excès, on fait bouillir la liqueur avec des fleurs de zinc. Le peroxide de fer se précipite, et le protoxide de zinc prend sa place dans la liqueur. On filtre et on évapore. Les cristaux de sulfate de zinc ainsi préparés sont tout-à-fait exempts de fer.

Le sulfate de zinc est peu employé. En médecine on s'en sert pour les maladies des yeux. On le mêle avec de l'acétate de plomb et on délaye dans beaucoup d'eau. Il se forme du sulfate de plomb et de l'acétate de zinc.

1803. *Sulfate de zinc et de potasse.* Le sulfate de zinc paraît capable de former de nombreux sels doubles. Celui-ci est soluble dans cinq fois son poids d'eau froide et fournit des cristaux isomorphes avec ceux du sulfate ammoniaco-magnésien. Ils contiennent, d'après Mitscherlich,

1 at. potasse	589	21,3
1 at. oxide de zinc	503	18,2
2 at. acide sulfurique	1002	36,1
12 at. eau	672	24,4
	2766	100,0

1804. *Sulfate de zinc et d'ammoniaque.* Ce sel est isomorphe avec le précédent. Il est très-soluble. D'après Tassart et Mitscherlich, il contient

4 vol. ammoniaque	214	8,1
1 at. oxide de zinc	503	19,2
2 at. acide sulfurique	1002	38,3
16 at. eau	896	34,4
	2615	100,0

1805. *Sous-sulfate de zinc.* Quand on fait bouillir une dissolution de sulfate de zinc avec du zinc métallique ou de l'oxide de zinc, il se forme du sous-sulfate de zinc. Ce même sel reste pour résidu quand on décompose le sulfate neutre par le feu à une chaleur rouge cerise. Le vitriol blanc du commerce contient souvent du sous-sulfate de zinc, ce qui provient de ce que ce vitriol blanc a été extrait des résidus de la fabrication de l'acide sulfurique glacial.

Le sous-sulfate de zinc est très-léger. Il se présente en paillettes blanches, nacrées, opaques, d'un aspect satiné semblable à celui du talc ou de l'acide borique. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il fond à une chaleur rouge cerise, mais ne se décompose pas, du moins à cette température. D'après une expérience de Hellot, 100 parties de zinc métallique dissoutes dans l'acide sulfurique, donnent 169 parties de sulfate calciné. D'après cela, ce sel serait un sulfate tribasique.

Hyposulfate de zinc.

1806. On l'obtient en décomposant l'hyposulfate de barite par le sulfate de zinc. La liqueur filtrée et évaporée fournit des cristaux d'hyposulfate de zinc qui, d'après Heeren, contiennent

1 at. protoxide de zinc	503	24,2
1 at. acide hyposulfur.	902	43,5
12 at. eau	672	32,3
	2077	100,0

Sulfite de zinc.

1807. D'après Fourcroy, l'acide sulfureux liquide dissout le protoxide de zinc. Il en résulte un sel cristallisable, peu soluble, qui se convertit facilement à l'air en sulfate de zinc.

Hyposulfite de zinc.

1808. L'acide sulfureux dissous attaque vivement le zinc et se convertit en hyposulfite de zinc. La réaction est si énergique qu'il se développe de l'hydrogène sulfuré. La dissolution possède une saveur âcre, astringente et sulfureuse. Évaporée en consistance sirupeuse, elle cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'altère promptement à l'air. Soumis à l'action du feu, il s'en dégage de l'eau et du gaz sulfureux; il reste du sulfure et du sulfate de zinc.

Sélénite de zinc.

1809. Ce sel neutre est une poudre cristalline insoluble dans l'eau. A une température élevée, il donne d'abord son eau de combinaison, et se liquéfie ensuite. La masse fondue est jaune et transparente; mais par le refroidissement, elle cristallise et redevient blanche. Chauffé à un feu presque blanc, le sélénite de zinc perd une partie de son acide. La masse se solidifie, et elle consiste alors en un sous-sélénite de zinc qui n'est plus altéré par le feu.

Le bisélénite est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, évaporée, donne une masse transparente, ressemblant à de la gomme.

Nitrate de zinc.

1810. L'action de l'acide nitrique sur le zinc est si vive qu'on prétend que ce métal devient quelquefois incandescent dans l'acide nitrique concentré. Je n'ai jamais aperçu ce phénomène. La réaction donne d'abord naissance à du deutoxide d'azote. Il se produit ensuite du protoxide d'azote, et enfin du gaz azote. La température s'élève toujours beaucoup, même quand on emploie de l'acide nitrique affaibli. On obtient ainsi du nitrate de zinc. Ce sel se forme aussi et plus économiquement, en dissolvant les fleurs de zinc dans l'acide nitrique.

Le nitrate de zinc cristallise en octaèdres. Sa densité est de 2,09. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses cristaux sont fusibles et se décomposent sans fuser sur les charbons incandescens. Jetés sur un foyer embrasé, ils colorent la flamme en bleu verdâtre. Le nitrate de zinc sec contient

1 at. protoxide	503	42,63
1 at. acide nitrique	677	57,37
	1180	100,00

1811. En versant dans le nitrate de zinc une quantité d'ammoniaque insuffisante pour le décomposer complètement, Grouvelle a obtenu un sous-nitrate en poudre blanche. Celui-ci contient

Protoxide de zinc. . . .	81,7
Acide nitrique.	13,7
Eau.	4,6
	100,0

Arséniates de zinc.

1812. En dissolvant le zinc dans l'acide arsénique, il se dégage du gaz hydrogène arséniqué et il se dépose de

l'arsenic. On n'a pas examiné le sel de zinc qui se produit. L'action du zinc sur l'acide arsénique est tellement énergique qu'il y a détonation au moment où ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, quand on essaie de distiller un mélange de zinc et d'acide arsénique sec.

On obtient un arséniate de zinc sesquibasique, en versant un arséniate soluble dans une dissolution de zinc. Ce sel est blanc, insoluble et facilement réductible par l'hydrogène, qui le transforme en arséniure de zinc à une température peu élevée.

Phosphate de zinc.

1813. En dissolvant le zinc dans de l'acide phosphorique liquide, on obtient un dégagement d'hydrogène, et il se forme du biphosphate de zinc. Ce sel est gommeux, incristallisable.

En versant une solution de phosphate de soude dans un sel neutre de zinc, on obtient un phosphate de zinc sesquibasique qui se précipite. Celui-ci est insoluble, blanc et fusible au chalumeau en un verre transparent et incolore.

Borate de zinc.

1814. Ce sel est insoluble, blanc et fusible. Il prend au feu une teinte jaune permanente. On l'obtient par double décomposition, par le borate de soude et le sulfate de zinc.

Carbonates de zinc.

1815. On obtient très-facilement un carbonate de zinc, en décomposant les sels de zinc par le carbonate de soude. Il est blanc, insoluble, décomposable par la chaleur, et très-soluble dans les acides; mais le carbonate, ainsi préparé, est un carbonate basique formé de :

4 at. oxide de zinc	2012	72,8
3 at. acide carbonique	411	15,0
6 at. eau	336	12,2
	2759	100,0

D'où l'on voit que les 5/8 de l'acide carbonique se sont dégagés au moment de la réaction.

1816. Il existe dans la nature un autre carbonate basique qui, d'après M. Smithson, se compose de :

3 at. oxide de zinc =	1509	71,1
2 at. acide carboniq. =	275	13,0
6 at. eau =	336	15,9
	2120	100,0

1817. La nature offre également le carbonate neutre anhydre, tantôt sec, tantôt hydraté, tantôt uni au silicate de zinc, tantôt enfin mélangé à du carbonate de fer ou de manganèse. Toutes ces variétés sont confondues sous le nom de *calamine*. C'est M. Smithson qui en a fait connaître la nature. Le carbonate neutre de zinc est formé de

1 at. zinc	503	64,63
2 at. acide	275	35,37
	778	100,00

Le carbonate de zinc naturel anhydre cristallise en rhomboëdres; il est d'un blanc pâle ou brunâtre; sa densité est égale à 4,44 : il est soluble dans les acides, avec effervescence. Voici quelques analyses du carbonate naturel anhydre :

	Mamelonné (1).	Cristallisé (1).	Compacte (2).	Toyla en Sibérie (2).	Sibérie (2).
Oxide de zinc	64,8	65,2	64,6	62,7	62,2
Oxide de fer	0,0	0,0	0,0	1,3	0,9
Id. de mangan.	0,0	0,0	0,0	1,0	1,9
Acide carboniq.	35,2	34,8	35,4	35,0	35,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Silicate de zinc.

La nature en présente deux variétés, le silicate anhydre et le silicate hydraté.

1818. *Silicate anhydre.* On l'a trouvé aux Etats-unis, depuis peu de temps. Il cristallise en prismes hexaèdres réguliers; il est translucide et verdâtre. Ce composé est infusible et inaltérable par le carbone à une très-haute température. Il contient un atome de silice et un atome d'oxide de zinc. Ce silicate est mêlé de quelques substances étrangères. Voici son analyse :

Oxide de zinc.	71,32
Oxide de plomb. . . .	2,66
Oxide de fer.	0,67
Silice.	25,35
	100,00

1819. *Silicate hydraté.* C'est ce composé que les minéralogistes désignent sous le nom de *calamine électrique.* Il est blanc, jaune ou bleuâtre. Il cristallise en prismes à quatre ou six faces; il est infusible. Sa densité est de 3,43; il est électrique par la chaleur. Les acides l'attaquent facilement et laissent la silice en gelée. Il contient

(1) Smithson. — (2) Berthier.

	Tyrol.	Sibérie.	Limbourg.
Oxide de zinc. . . .	66,8	64,7	66,8
Silice.	24,1	25,3	24,9
Eau.	7,4	9,5	7,5
Cuivre.	0,3	plomb et étain	0,3
Acide carbonique. .	0,0		0,4
	98,6	99,5	99,9

La composition de ce minéral, en supposant que les carbonates y sont accidentels, consisterait en

1 at. protoxide de zinc	503	66,4
1 at. silice	192	26,2
1 at. eau	56	7,4
	751	100,0

Calamines.

1820. Le zinc s'extrait d'un minérai le plus souvent composé de carbonate, et quelquefois de silicate de zinc. C'est M. Smithson qui a prouvé que les minérais de zinc, confondus autrefois sous le nom de *calamine*, doivent se partager en deux espèces principales, le silicate de zinc sec ou hydraté, et le carbonate de zinc sec ou hydraté. Dans les articles qui précèdent on s'est attaché à faire connaître ces espèces pures, mais il est rare qu'elles se rencontrent à cet état. Les métallurgistes confondent sous le nom de calamines, les espèces précédentes, et les mélanges qu'elles peuvent former, soit entre elles, soit avec les carbonates de fer et de manganèse. Ces mélanges sont fort nombreux. On classe les diverses calamines en deux variétés: la *calamine blanche* ordinaire, qui est un carbonate ou un silicate de zinc contenant peu de parties ferrugineuses, et la *calamine rouge*, qui n'est autre chose qu'un carbonate ou un silicate de zinc mélangé de peroxide de fer hydraté.

1821. *Calamine blanche.* Elle a une couleur blanc gri-

sâtre ou jaunâtre; elle est compacte ou concrétionée; sa cassure est le plus souvent unie; son éclat est mat; sa pesanteur spécifique varie entre 3,5 et 4. Deux variétés de cette espèce ont donné les résultats suivans à M. John :

	Tarnowitz.	Rudipikar.
Zinc oxidé.	60,17	53,50
Acide carbonique.	29,25	25,00
Eau.	1,08	
Silice, oxide de fer et chaux	9,50	19,00
	100,00	100,00

M. Karsten a aussi analysé deux variétés de calamine blanche, qui lui ont donné la composition suivante :

	Scharley.	Gustave.
Acide carbonique.	30,71	29,76
Eau.	0,57	1,30
Oxide de zinc.	56,33	53,25
Protoxide de fer.	1,85	3,45
Protoxide de manganèse. .	0,50	0,66
Silice.	9,36	11,25
Chaux.	0,10	0,03
Oxide de cadmium	0,25	0,09
	99,67	99,79

1822. *Calamine rouge.* Elle a une couleur rouge de brique, rouge brunâtre ou jaune d'ocre; elle est compacte ou terreuse; sa cassure est unie, son grain est mat, sa pesanteur spécifique varie entre 4 et 4,33. M. John a analysé deux variétés de cette espèce, et leur a trouvé la composition suivante :

	Rudipickar.	Beuthen.
Zinc oxidé.	39,00	35,00
Acide carbonique. . . . . }	15,00	24,37
Eau. . . . . }		10,63
Parties non dissoutes : silice, chaux, fer et manganèse oxidés.	46,00	30,00
	100,00	100,00

M. Karsten en a analysé deux autres qui lui ont offert les résultats suivans :

	Scharley.	Michowitz.
Acide carbonique.	27,41 }	25,10
Eau.	3,64 }	
Oxide de zinc.	44,50	37,30
Protoxide de manganèse. . .	1,66	0,00
Tritoxide de manganèse. .	0,00	1,75
Protoxide de fer.	3,27	0,00
Peroxide de fer.	13,25	34,56
Silice.	0,66	0,83
Alumine.	3,58	0,40
	97,97	99,94

La première des variétés analysées par M. Karsten était rouge jaunâtre, et avait un aspect spathique. C'est, comme on voit, une combinaison des trois carbonates de zinc, de fer, et de manganèse, mélangée de peroxide de fer. La deuxième variété, qui était rouge, avait tout l'aspect d'un fer oxidé argileux compacte ; c'est un mélange de carbonate de zinc et de peroxide de fer.

Aluminate de zinc; spinelle zincifère.

1823. Ce composé naturel est rare; on l'a trouvé à Fahlun, en petits cristaux octaëdres réguliers, opaques et verdâtres; sa densité est de 4,261. Il est infusible au

chalumeau ; mais il fond avec le borax en un verre qui est vert à chaud et incolore à froid. Il est formé de

Oxide de zinc.	24,25
Protoxide de fer.	9,25
Alumine.	60,00
Silice.	4,75
	98,25

En considérant la silice et l'oxide de fer comme formant un silicate de fer accidentel, il reste un aluminate de zinc où l'oxigène de l'alumine est égal à six fois celui de l'oxide de zinc, ce qui rentre dans la formule générale du *pléonaste*. On a donné à l'aluminate de zinc les noms de *gahnite* et d'*automolite*.

Brucite et francklinite.

1824. On désigne sous ce nom deux minérais de zinc qui constituent la partie principale d'un banc métallifère très-épais et fort étendu qui se trouve dans le New-Jersey. Le brucite et le francklinite s'y trouvent ensemble ; mais on les distingue facilement par la couleur ainsi que par la composition.

Brucite. Ce minéral est d'un rouge orangé approchant du rouge de sang. Il est en grains amorphes irrégulièrement disséminés dans la masse minérale. Sa densité est de 6,22. Sa cassure est éclatante, lamelleuse dans un sens et légèrement conchoïde dans un autre. Il est transparent en écailles minces. Il est rayé par l'acier. On le réduit facilement en poudre ; sa poussière est d'un beau rouge orangé. A l'air, il se recouvre d'une poussière blanche nacrée qui paraît composée de carbonate de zinc et de carbonate de manganèse. Au chalumeau, ce minéral ne fond pas, mais prend une couleur brune, qu'il conserve tant qu'il est chaud et qu'il perd par le refroidissement. Il se dissout facile-

ment à froid dans les acides minéraux et même dans l'acide acétique. D'après M. Berthier, qui a décrit et analysé ce minéral, il renferme

Oxide de zinc	88
Tritoxide de manganèse. .	12
	100

1825. *Francklinite*. Ce minéral est d'une couleur brun foncé; sa poussière est d'un rouge brun intense; sa densité est de 4,87; il cristallise en octaëdres réguliers; mais les cristaux sont peu déterminables; il est magnétique, mais moins que le fer oxidulé. L'acide hydrochlorique, à froid, l'attaque peu, ce qui permet d'en séparer le brucite; à chaud et bouillant, cet acide en opère la dissolution.

Le francklinite est composé de :

Peroxide de fer	66
Oxide rouge de mangan. .	16
Oxide de zinc.	18
	100

La propriété magnétique de ce minéral fait voir que son analyse est incomplète. Le fer s'y trouve sans doute à l'état de deutoxide, ainsi que l'observe M. Berthier, qui du reste fournit un moyen sûr d'en calculer la composition. D'après cet habile chimiste, le francklinite se dissout dans l'acide hydrochlorique en dégageant à peine une faible odeur de chlore, quoique le manganèse y soit évidemment à l'état d'oxide rouge. Cependant la solution contient du protochlorure de manganèse et du perchlorure de fer. D'où l'on voit que le fer a absorbé le chlore mis en liberté par l'oxide de manganèse. La francklinite se compose donc, d'après cela, de

2 at. ferrate de fer = 2 at. perox. de fer + 2 at. protox. de fer.
1 at. ferrate de zinc = 1 at. perox. de fer + 1 at. protox. de zinc.
1 at. mang. de zinc = 1 at. tritox. de man. + 1 at. protox. de zinc.

Le francklinite est donc un composé analogue au deutoxide de fer, le protoxide de zinc y jouant le même rôle que le protoxide de fer et le tritoxide de manganèse remplaçant une portion du peroxide de fer. Le francklinite contient donc réellement

3 at. peroxide de fer.	50,2
1 at. protoxide de fer.	15,1
1 at. tritoxide de mangan. . .	17,4
2 at. protoxide de zinc.	17,3
	100,0

Ce qui s'accorde avec l'analyse, les réactions, les caractères et la forme cristalline de ce minéral.

ALLIAGES DE ZINC.

Le zinc peut s'allier au fer et à l'étain; ces alliages n'ont aucun emploi direct, mais se rencontrent quelquefois dans les arts.

1826. *Alliage de zinc et de fer.* Le zinc se combine au fer. Dès l'année 1742, Malouin s'est assuré que l'on peut former une sorte de fer-blanc avec le zinc. Quand on plonge une lame de tôle bien décapée dans une dissolution de sel ammoniac, puis dans un bain de zinc fondu et qu'on la retire rapidement, elle se trouve enduite d'une couche de zinc uniforme et bien fixée. Il est peu probable que cette variété de fer-blanc puisse avoir d'utiles applications. Mais il serait possible qu'en substituant au zinc pur, un alliage de zinc et d'étain, on parvînt à de bons résultats.

Quand on essaye de former des alliages de zinc et de fer, on n'y parvient qu'à l'aide de quelques précautions indispensables. Si l'on chauffe ensemble du fer et du zinc, ce dernier métal se volatilise à une chaleur blanche, et le fer reste pur. Aussi, les fontes provenant de minérais de fer

zincifères ne contiennent-elles pas de zinc. A une température basse, l'alliage se fait. La température de la fusion du zinc ou le rouge naissant est le point le plus convenable. Le zinc du commerce contient assez ordinairement un ou deux centièmes de fer. Il est facile d'unir au zinc quelques centièmes de fer directement, en fondant le zinc avec du fer en limaille.

La présence du fer dans le zinc du commerce doit être attribuée, au moins en partie, au procédé qu'on emploie pour séparer du zinc brut, l'oxide et les diverses impuretés dont il est mécaniquement mélangé. On le met en fusion dans des chaudières de fonte, on laisse reposer et on coule ensuite en plaques; le zinc corrode peu à peu les chaudières. Au bout d'un certain temps, on détache du fond de celles-ci un alliage de zinc et de fer, que l'on soumet à la distillation comme les minérais, afin d'en extraire le zinc qu'il contient. Cet alliage, que M. Berthier a examiné, est formé de couches mamelonnées concentriques, à texture cristalline, éclatante ; il est très cassant, très-dur et moins fusible que le zinc pur. Il se dissout aisément dans l'acide nitrique étendu et laisse un résidu micacé métalloïde, qui est de la plombagine pure. Cette plombagine vient sans aucun doute de la fonte dissoute par le zinc. Un semblable alliage provenant de la grande usine de M. Mosselman, à Liége, a été trouvé composé de :

Zinc.	94,76
Fer.	5,00
Plombagine. . . .	0,24
	100,00

1827. *Alliage de zinc et d'étain.* Le zinc communique de la dureté et de la ténacité à l'étain. Aussi tous les anciens chimistes admettent-ils, comme une pratique habituelle en Angleterre, l'addition d'environ un centième de zinc

dans quelques variétés d'étain du commerce. En alliant le zinc et l'étain à parties égales, on obtient un alliage qui, d'après M. Kœchlin, est presque aussi tenace et résiste aussi bien au frottement que le laiton. Cet alliage serait moins cher que le laiton; mais, pour le préparer, il faudrait se procurer du zinc bien exempt de fer. Il serait fort intéressant d'examiner les alliages de zinc et d'étain pour la fabrication du fer-blanc, qui n'est pas destiné à la confection des vases culinaires. Voici, d'après M. Kœchlin, le point de fusion de quelques alliages de zinc et d'étain :

Zinc.	Étain.	Point de fusion.
3	1	260 à 300°
2	1	320 à 360
2	3	250 à 350
1	1	460 à 500

Essais de zinc.

1828. Les minérais de zinc se composent principalement d'oxide ou de carbonate, de silicate et des mélanges connus sous le nom de calamine. Le sulfure de zinc est très-abondant, mais on ne l'exploite pas encore d'une manière importante.

On peut en général, pour essayer les minérais de zinc calaminaires, les mélanger avec de la craie et du charbon, mettre le mélange dans une cornue de grès et placer celle-ci dans un fourneau de manière que son col soit incliné à 45°. On fait rendre ce col dans un flacon qui contient un peu d'eau, dans laquelle le col de la cornue ne doit pas plonger. On chauffe la cornue jusqu'au rouge presque blanc, on la maintient quelque temps à cette température et on la laisse refroidir. Une partie du zinc se trouve dans le col à l'état métallique. L'autre portion se rencontre dans le flacon, partie à l'état métallique, partie à l'état d'oxide. On dissout dans l'acide nitrique tout ce qui est condensé

dans le flacon, on évapore la liqueur et on décompose le nitrate par une chaleur rouge. Le résidu est de l'oxide de zinc que l'on pèse.

Le zinc se dose toujours à l'état métallique ou à l'état d'oxide. Dans l'opération qui précède, la craie ne sert à rien si le minérai est à l'état d'oxide ou de carbonate. Quand on opère sur un silicate, la chaux s'unit à la silice, l'oxide de zinc, devenu libre, est facilement réduit par le charbon.

1829. Pour analyser les calamines, on les place dans une petite cornue en porcelaine, à laquelle on adapte un tube rempli de chlorure de calcium. On chauffe au rouge et on pèse ensuite séparément la cornue et le tube qui ont été pesés avant l'expérience. L'eau est représentée par l'augmentation de poids du chlorure de calcium. La perte éprouvée par la cornue représente l'eau et l'acide carbonique.

Les autres substances s'apprécient par voie humide. A cet effet, on dissout le résidu de la calcination dans l'acide hydrochlorique en excès, on évapore à sec et on reprend par l'eau. La silice ne se dissout pas et peut être recueillie sur un filtre. On verse dans la liqueur un excès d'ammoniaque, on recueille le précipité, on le lave et on l'analyse. Il peut contenir de l'alumine, de l'oxide de plomb, de l'oxide d'étain, de l'oxide de fer et de l'oxide de manganèse. La liqueur retient de l'oxide de zinc et quelquefois de l'oxide de cuivre en dissolution. Son analyse rentre dans les procédés en usage pour l'analyse du laiton.

1830. La blende s'analyse par les acides. On traite une partie de blende en poudre par trois ou quatre parties d'acide nitrique dont on élève doucement la température. On décante la dissolution et on fait bouillir le résidu avec une partie d'eau régale. On rassemble enfin ce résidu sur un filtre et on le lave. Il se compose ordinairement de soufre, de sulfate de plomb et de silice. Après l'avoir pesé sec,

on le calcine, et la perte donne le poids du soufre. Le mélange restant s'analyse par le carbonate de soude, comme on l'exposera plus amplement à l'occasion des essais de plomb.

La liqueur acide renferme de l'acide sulfurique, du zinc, du cuivre, de l'étain, du fer et du manganèse. On peut y éviter la présence des bases terreuses en purifiant la blende par l'acide hydrochlorique un peu affaibli, avant de la soumettre à l'analyse. A l'exception de l'acide sulfurique, qui se dose par le chlorure de barium, son analyse rentre dans les procédés appliqués aux calamines.

1831. M. Berthier a proposé un mode d'essai qui peut souvent offrir de l'avantage par sa rapidité. Le zinc s'unit au cuivre très-facilement et forme un alliage que la chaleur blanche n'altère pas, quand le zinc n'y entre que pour dix centièmes. On peut donc déterminer la dose de zinc contenue dans une calamine, en fondant le minérai avec du charbon, de la chaux et du cuivre. Pourvu qu'on mette un excès suffisant de celui-ci, le zinc sera retenu tout entier, et la différence entre le poids du cuivre et celui du laiton donnera le poids du zinc.

1832. On peut facilement analyser les alliages de fer et de zinc. On les dissout dans l'acide nitrique, et on en précipite le peroxide de fer au moyen de l'ammoniaque en excès qui retient l'oxide de zinc.

Les alliages de zinc et d'étain s'analysent par l'acide nitrique, qui dissout le zinc et qui transforme l'étain en acide stannique insoluble.

Le zinc, ses minérais et les produits métallurgiques de leur exploitation renferment souvent du cadmium. On va voir dans le chapitre suivant comment on reconnaît la présence et la proportion de ce métal dans ces matières.

CHAPITRE V.

CADMIUM. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1833. Ce métal a été découvert en 1818, par M. Hermann, dans des fleurs de zinc où l'on soupçonnait la présence de l'arsenic. Il possède en effet, comme ce dernier corps, la propriété de se volatiliser facilement et celle de former un sulfure d'une belle couleur jaune. Mais il en diffère sous tous les autres rapports, et ressemble au contraire beaucoup au zinc, qu'il accompagne très-souvent dans la nature. La description de ce métal et l'étude de ses principaux composés a été faite par M. Stromeyer.

Le cadmium fournit à la peinture une couleur jaune très-belle et très-solide. Elle est déjà employée et le serait beaucoup plus, si on l'obtenait à bas prix. C'est le sulfure de cadmium.

1834. La couleur du cadmium est d'un très-beau blanc, tirant légèrement au gris bleuâtre, et approchant beaucoup de celle de l'étain. Comme ce dernier métal, il est très-éclatant, et prend un très-beau poli; sa texture est parfaitement compacte, et sa cassure crochue. Il cristallise facilement en octaëdres réguliers, et présente à sa surface, par le refroidissement, l'apparence de feuilles de fougère. Il est mou, très-flexible, et se laisse limer très-facilement ou couper avec le couteau. Il tache assez fortement : cependant, il est plus dur que l'étain, et il le surpasse en ténacité. Il est aussi très-ductile, et on peut le réduire en fils et en feuilles très-minces : néanmoins, il s'écaille, çà et là, par une percussion soutenue. Sa densité est de 8,604. Quand il est écroui, elle est de 8,6944. Il fond

bien au dessous du rouge, et ne se volatilise pas beaucoup plus tard que le mercure. Sa vapeur n'a pas d'odeur remarquable; elle se condense aussi facilement que celle du mercure, en gouttes qui, en se figeant, présentent à leur surface une apparence non équivoque de cristallisation.

A la température ordinaire, le cadmium est aussi peu oxidable à l'air que l'étain. Chauffé en contact avec l'air, il brûle avec la même facilité que ce dernier métal, et se change en un oxide d'un jaune brunâtre, qui paraît ordinairement sous la forme d'une fumée de la même couleur, mais qui est très-fixe. L'acide nitrique le dissout facilement à froid. L'acide sulfurique étendu, l'acide hydrochlorique, et même l'acide acétique, l'attaquent avec dégagement d'hydrogène; mais leur action est très-faible, surtout celle de l'acide acétique, lors même qu'on la favorise par la chaleur. Les dissolutions sont incolores, et ne sont point précipitées par l'eau.

Les alcalis l'oxident à l'aide de la chaleur. Il détone avec le nitrate et le chlorate de potasse, comme l'étain.

1835. Le cadmium s'unit facilement avec la plupart des métaux, lorsqu'on le chauffe avec eux sans le contact de l'air, pour éviter son oxidation. Ses alliages sont la plupart aigres et sans couleur; cependant, jusqu'à présent, on n'en a fait qu'un petit nombre avec exactitude.

L'alliage de cuivre et de cadmium est d'une couleur blanche, tirant un peu au jaune clair; son tissu est à très-petites lames. Il est très-aigre; dans la proportion de 1/100, le cadmium communique encore beaucoup d'aigreur au cuivre. Exposé à une chaleur suffisante pour fondre le cuivre, l'alliage se décompose, et le cadmium se volatilise entièrement. On n'a donc pas à craindre que, dans la fabrication du laiton, le cadmium qui pourrait être contenu dans le zinc cause aucun dommage. On explique aussi pourquoi la tuthie contient ordinairement de l'oxide de cadmium.

L'alliage de platine et de cadmium ressemble beaucoup, extérieurement, au cobalt arsénical; sa couleur est presque d'un blanc d'argent; son tissu est très-fin; il est très-aigre et difficile à fondre. 100 parties de platine, chauffées avec du cadmium jusqu'à ce que l'excès de ce dernier métal fût volatilisé, en ont retenu 117,3.

Le cadmium s'unit au mercure avec la plus grande facilité, même à froid. La couleur de l'amalgame est d'un beau blanc d'argent; son tissu est grenu et cristallisé; les cristaux sont des octaëdres. Il est dur et très-fragile; sa densité est plus grande que celle du mercure. Une chaleur de 75° suffit pour fondre un amalgame composé de 100 de mercure et de 27,78 de cadmium.

1836. Le cadmium s'extrait toujours des minérais de zinc. Comme il est plus volatil que ce dernier métal, il est bon de mettre à part les premiers produits de leur distillation. Ils sont plus riches en cadmium.

Pour isoler ce métal, on dissout dans l'acide sulfurique les substances qui contiennent le cadmium. On fait passer un courant d'acide hydrosulfurique dans la liqueur, contenant un excès d'acide suffisant. Le précipité qui se forme est recueilli et bien lavé. Il se compose de sulfures de cadmium, de zinc et de cuivre. On le traite par l'acide hydrochlorique concentré, et on dégage par l'évaporation l'acide surabondant. On dissout le résidu dans l'eau, et on y verse du carbonate d'ammoniaque, dont on met un excès pour redissoudre les carbonates de zinc et de cuivre. Le carbonate de cadmium étant bien lavé, on le chauffe pour enlever l'acide carbonique, et on réduit l'oxide qui reste en l'exposant à une légère chaleur rouge dans une cornue de verre ou de grès, après l'avoir mêlé avec du noir de fumée.

Oxide de cadmium.

1837. Le cadmium ne forme qu'un seul oxide. La couleur

de cet oxide varie suivant les circonstances dans lesquelles il s'est formé ; elle est d'un jaune brunâtre, d'un brun clair, d'un brun foncé, ou même noirâtre. Il est tout-à-fait fixe et infusible à la plus forte chaleur blanche, et ne perd point son oxigène. Mêlé avec le charbon, il se réduit avant la chaleur rouge avec une extrême rapidité. Il se dissout facilement dans le borax sans le colorer, et donne un globule vitreux transparent. Il est insoluble dans l'eau ; mais il forme un hydrate incolore qui attire bientôt l'acide carbonique de l'air, et qui abandonne facilement son eau par l'action de la chaleur.

Les alcalis fixes ne dissolvent pas l'oxide de cadmium d'une manière remarquable ; mais ils favorisent sa combinaison avec l'eau. L'ammoniaque le dissout, au contraire, facilement. En faisant évaporer l'ammoniaque, il se précipite à l'état d'un hydrate très-gélatineux.

Avec les acides, l'oxide de cadmium se comporte comme une base salifiable puissante. Il fournit des sels très-stables et bien caractérisés. Cet oxide s'obtient en décomposant les sels de cadmium par la potasse ou la soude. Il se précipite un hydrate que l'on chauffe au rouge, pour en chasser l'eau. Il est composé de

1 at. cadmium	696,77	87,45
1 at. oxigène	100	12,55
	796,77	100,00

Chlorure de cadmium.

1838. Le chlorure de cadmium cristallise en petits prismes rectangulaires, parfaitement transparens, qui s'effleurissent facilement par la chaleur, et qui sont très-solubles. Il fond au-dessous de la chaleur rouge, après avoir perdu son eau de cristallisation, et se prend, par le refroidissement, en une masse feuilletée, transparente, d'un éclat un peu métallique et nacré. Celle-ci étant exposée à l'air,

perd bientôt sa transparence et son éclat, et tombe en poussière blanche. A une chaleur plus élevée, le chlorure de cadmium se sublime en petites lames micacées qui ont le même éclat et la même transparence que le chlorure fondu, et qui s'altèrent également à l'air. Ce chlorure contient

1 at. cadmium	696,77	61,39
2 at. chlore	442,64	38,61
	1139,41	100,00

On l'obtient en dissolvant le cadmium ou son oxide dans l'acide hydrochlorique.

Brômure de cadmium.

1839. A froid, le brôme n'agit pas sur le cadmium, mais la combinaison s'opère lorsqu'on fait arriver la vapeur de brôme sur le cadmium chauffé presque au rouge. Il en résulte des vapeurs blanches de brômure de cadmium, qui se condensent sur les parois du tube. On obtient encore ce brômure en chauffant du brôme et du cadmium avec de l'eau: il y a production de chaleur, le brôme disparaît, et on obtient une dissolution de brômure de cadmium.

Ce composé est très-soluble dans l'eau; et, lorsqu'elle en est suffisamment saturée à chaud, elle laisse déposer par le refroidissement de longues aiguilles prismatiques blanches qui s'effleurissent facilement à l'air. Ce brômure, soumis à l'action de la chaleur, entre en fusion aqueuse, perd son eau de cristallisation et se solidifie pour le liquéfier de nouveau; chauffé jusqu'au rouge, il se sublime sous forme de paillettes, d'un blanc nacré. Ce brômure se dissout dans l'alcool et l'éther, dans l'acide acétique concentré et dans l'acide hydrochlorique sans éprouver d'altération. L'ammoniaque le dissout aussi très-facilement. Il est formé de

1 at. cadmium	696,7	41,6
2 at. brôme	978,3	58,4
	1675,0	100,0

Iodure de cadmium.

1840. L'iode se combine avec le cadmium, aussi bien par la voie sèche que par la voie humide : on obtient de grandes et belles tables hexaèdres. Ces cristaux sont incolores, transparens, inaltérables à l'air ; leur éclat est métallique, tirant au nacré ; ils se fondent avec une extrême facilité, et reprennent, par le refroidissement, leur forme primitive. Exposés à une chaleur plus élevée, ils se décomposent et laissent dégager de l'iode. L'eau et l'alcool les dissolvent facilement. Ils sont composés de

1 at. cadmium	696,7	30,8
2 at. iode	1566,0	69,2
	2262,7	100,0

Sulfure de cadmium.

1841. Le cadmium ne se combine avec le soufre que dans une seule proportion. Ce sulfure a une couleur jaune tirant à l'orange ; sa poussière est d'un très-beau jaune orangé. En le faisant chauffer, il prend d'abord une couleur brune, et ensuite une couleur cramoisi ; mais il la perd par le refroidissement. Il est très-fixe au feu ; ce n'est qu'à la chaleur d'un rouge blanc qu'il commence à fondre ; il cristallise ensuite par le refroidissement en lames transparentes, micacées, de la plus belle couleur jaune de citron. Il se dissout, même à froid, dans l'acide hydrochlorique concentré, avec dégagement d'acide hydrosulfurique ; mais il n'est attaqué que très-difficilement, même avec le secours de la chaleur, si l'acide est délayé.

On forme difficilement le sulfure de cadmium en fondant le soufre avec le métal ; on l'obtient beaucoup mieux

en faisant chauffer un mélange de soufre et d'oxide de cadmium. Le procédé le plus sûr consiste à le préparer en précipitant un sel de cadmium par l'acide hydrosulfurique ou par un sulfure alcalin dissous dans l'eau.

Ce sulfure, par la beauté et la fixité de sa couleur, ainsi que par la propriété qu'il possède de bien s'unir aux autres couleurs, et surtout au bleu, est d'un emploi fort avantageux dans la peinture. Les essais tentés dans ce but ont donné les meilleurs résultats. Aussi le prépare-t-on maintenant pour les besoins des peintres en assez grande quantité à Paris et en Allemagne. Il est composé de

1 at. cadmium	696,7	77,6
1 at. soufre	201,1	22,4
	897,8	100,0

Phosphure de cadmium.

1842. Le phosphure de cadmium obtenu en combinant le métal avec le phosphore a une couleur grise, d'un éclat faiblement métallique ; il est très-aigre, très-réfractaire. Mis sur un charbon ardent, il brûle avec une flamme phosphorique très-belle, et se change en phosphate. L'acide hydrochlorique le décompose avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

SELS DE CADMIUM.

1843. Les sels de cadmium n'ont pas encore été tous étudiés, mais leurs propriétés générales ont été fort bien définies par M. Stromeyer. L'oxide de cadmium est une base puissante ; il forme des sels qui sont presque tous incolores. Ceux-ci sont solubles dans l'eau, possèdent une saveur acerbe métallique, sont cristallisables, et ont les caractères suivans :

Les alcalis fixes en précipitent l'oxide à l'état d'hydrate blanc. Ajoutés en excès, ils ne redissolvent point

le précipité, comme cela a lieu avec l'oxide de zinc. L'ammoniaque en précipite également l'oxide en blanc, et sans doute à l'état d'hydrate; mais un excès de cet alcali dissout aussitôt le précipité.

Les carbonates alcalins produisent un précipité blanc qui est un carbonate anhydre. Le zinc donne, au contraire, dans les mêmes circonstances, un carbonate hydraté. Le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque n'est pas soluble dans un excès de ce dernier. Le zinc se comporte d'une manière tout-à-fait différente.

Le phosphate de soude donne un précipité blanc pulvérulent. Celui formé par le même sel dans les dissolutions de zinc est, au contraire, en belles paillettes cristallines.

L'acide hydrosulfurique et les hydrosulfates précipitent le cadmium en jaune ou en orange. Ce précipité se rapproche un peu, par sa couleur, de l'orpiment, avec lequel on pourrait le confondre sans une attention convenable; mais il s'en distingue en ce qu'il est plus pulvérulent, et qu'il se précipite plus promptement; il s'en éloigne surtout par sa facile dissolubilité dans l'acide hydrochlorique concentré et par sa fixité au feu.

Le cyanure jaune de potassium et de fer précipite les dissolutions de cadmium en blanc.

La noix de galle n'y produit aucun changement.

Le zinc en précipite le cadmium à l'état métallique sous la forme de feuilles dendritiques qui s'attachent au zinc.

Sulfate de cadmium.

1844. Le sulfate de cadmium cristallise en gros prismes droits, rectangulaires, transparens, ressemblant à ceux du sulfate de zinc, et très-solubles dans l'eau. Il est très-efflorescent à l'air, et perd facilement son eau de cristallisation à une douce température. Il ne se décompose que

difficilement au feu, et peut être exposé à une faible chaleur rouge sans éprouver le moindre changement. A une température plus élevée, il abandonne une partie de son acide, et se change en un sous-sulfate qui cristallise en paillettes et qui se dissout difficilement dans l'eau. A cet égard, il se comporte donc comme le sulfate de zinc.

Il est formé de

1 at. oxide de cadmium	796,7	61,39	100,0
1 at. acide sulfurique	501,1	38,61	
1 at. sulfate sec	1297,8	74,27	100,0
8 at. eau	450,0	25,73	
1 at. sulfate cristallisé	1747,8		

Le sulfate de cadmium se prépare en dissolvant le métal ou son oxide dans l'acide sulfurique.

Nitrate de cadmium.

1845. Le nitrate de cadmium cristallise en prismes ou aiguilles, ordinairement groupés en masses rayonnées; il est déliquescent. Il se compose de

1 at. oxide	796,7	54,05	100,0
1 at. acide	677,0	45,95	
1 at. nitrate sec	1473,7	76,62	100,0
8 at. eau	450,0	23,38	
1 at. nitrate cristallisé	1923,7		

Phosphate de cadmium.

1846. Le phosphate de cadmium est pulvérulent, insoluble dans l'eau, et se fond au dessous du rouge blanc en un verre transparent. Il est formé de 64 de base pour 36 d'acide.

Borate de cadmium.

1847. Le borate de cadmium obtenu en précipitant une

dissolution de sulfate neutre de cadmium par le borax est à peine soluble dans l'eau. A l'état sec, il est composé de 72,12 d'oxide et de 27,88 d'acide.

Carbonate de cadmium.

1848. Le carbonate de cadmium est pulvérulent et insoluble dans l'eau; il perd facilement son acide par le moyen de la chaleur; il est composé de 25,68 d'acide et de 74,32 d'oxide.

Essais de cadmium.

1849. Le cadmium ne se rencontre que dans les minerais et les produits métallurgiques du zinc. Ordinairement il s'y trouve en très-faible proportion. On a trouvé en Hongrie des blendes brunes, très-chargées de sulfure de fer qui contiennent beaucoup de sulfure de cadmium. La volatilité du cadmium et la petite quantité pour laquelle il entre dans la plupart des minérais de zinc, expliquent pourquoi le zinc du commerce en contient ordinairement des quantités presque inappréciables. Mais les cadmies dans lesquelles il se rencontre en raison même de sa volatilité, en sont bien plus chargées et en renferment presque toujours un ou deux centièmes, quelquefois même jusqu'à vingt centièmes.

Il est rare qu'on ait à essayer autre chose que des mélanges de zinc et de cadmium ou de cuivre et de cadmium.

Le zinc et le cadmium sont faciles à séparer. Le zinc précipite le cadmium de ses dissolutions. Le carbonate d'ammoniaque employé en excès précipite des carbonates de ces deux métaux; mais il redissout le carbonate de zinc sans toucher au carbonate de cadmium. On laisse digérer quelque temps pour que l'action soit complète.

Le cuivre et le cadmium se séparent de même par le carbonate d'ammoniaque. On peut aussi mettre à profit l'action de l'hydrogène sulfuré, qui précipite d'abord du

sulfure de cuivre. En opérant avec précaution, on peut séparer tout le cuivre; le sulfure de cadmium qui se dépose ensuite est très-pur.

Enfin, si l'on avait un mélange des trois métaux, on doserait le cadmium par le carbonate d'ammoniaque en excès. La solution ammoniacale serait soumise à l'analyse de la même manière que le laiton.

Le cadmium se dose toujours à l'état d'oxide calciné. On décompose donc à une chaleur rouge le carbonate pour le décomposer et en chasser tout l'acide carbonique. Il faut éviter la présence du filtre ou de ses débris dans cette calcination, car le charbon du papier ramènerait une partie du cadmium à l'état métallique, et celui-ci se volatiliserait. Le mieux est de dissoudre le carbonate dans l'acide nitrique, d'évaporer le nitrate à sec et de le calciner jusqu'à décomposition complète dans le creuset de platine.

CHAPITRE VI.

NICKEL. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1850. Il existe dans la nature un minérai connu depuis long-temps, sous le nom de *kupfer nickel* ou faux cuivre. Hierne en a fait mention en 1694. On l'avait rapporté aux mines de cuivre ou de cobalt, jusqu'au moment où par un examen attentif de ce minéral, le nickel y fut observé par Cronstedt. Cette découverte date de 1751. La difficulté qu'on éprouve à purifier le nickel et à lui enlever les dernières traces d'arsenic, de cobalt ou de fer auxquels il est associé dans le kupfer nickel, ont rendu long-temps son existence problématique. Mais aujourd'hui il ne reste plus le moindre doute à ce sujet.

1851. Le nickel a beaucoup d'analogie avec le cobalt. On ne peut l'obtenir pur qu'en réduisant ses oxides par l'hydrogène. Il faut alors une température très-élevée pour le fondre. Quand on réduit ses oxides par le charbon, il fond à 150° du pyromètre de Wedgewood; mais il contient du carbone, ainsi que l'a observé Tupputi. Aussi, dans cet état, laisse-t-il un résidu charbonneux, comme l'acier, quand on le dissout dans les acides. D'après Ross et Yrving, on obtiendrait même un percarbure de nickel en chauffant, à une température ménagée de l'oxide de nickel en poudre avec du charbon ou de la résine et traitant ensuite la masse par l'acide nitrique qui dissout le nickel. Le prétendu percarbure reste; il ressemble à la plombagine, et c'est sans doute du graphyte, c'est-à-dire du charbon lamelleux sans nickel. Du reste l'expérience demande confirmation.

Le nickel est d'un gris blanc, intermédiaire entre la couleur de l'argent et celle de l'acier. Sa structure est crochue et sa cassure fibreuse; il est assez malléable et ductile; il est très-tenace. Sa densité a offert les résultats suivans à divers observateurs, selon que le métal était fondu ou forgé.

	Nickel fondu.	Id. forgé.
Richter.	8,279	8,696
Tupputi.	8,380	8,820
Tourte.	8,402	8,932
Vauquelin et Haüy. .	»	9,000

Il est magnétique comme le cobalt et le fer, mais moins qu'eux; d'après Wollaston, le pouvoir magnétique du nickel est à celui du fer : : 1 : 4 ou même : : 1 : 3.

L'air sec ne l'attaque pas à la température ordinaire; mais l'air humide l'oxide. L'air sec le convertit en protoxide à la chaleur rouge, mais on ne parvient presque jamais à oxider tout le métal. D'après Tupputi, le nickel qui devrait prendre plus du quart de son poids d'oxigène,

n'en prend jamais que 4 ou 5 pour cent. Ce phénomène, qui dépend sans doute de l'action galvanique du métal et de l'oxide, n'indique pas la formation d'un oxide particulier. L'arsenic et plusieurs métaux offrent le même caractère.

Le nickel décompose l'eau, à la température ordinaire, à la faveur des acides. M. Despretz s'est assuré qu'il décompose l'eau pure à la chaleur rouge. L'acide nitrique concentré le dissout avec dégagement de deutoxide d'azote; l'eau régale le dissout facilement.

Protoxide de nickel.

1852. Le protoxide de nickel n'est pas magnétique. Pur et calciné, il est vert olive, gris sombre ou gris clair. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il passe à l'état de peroxide. Cet oxide se réduit sans addition à la chaleur blanche, s'il faut en croire Richter.

Les acides minéraux et quelques acides végétaux le dissolvent. L'ammoniaque le dissout aussi; mais les acides faibles ne le dissolvent pas. L'eau en dissout une petite quantité, d'après Tupputi. Fondu avec le borax au chalumeau, il le colore en jaune hyacinthe. Le protoxide de nickel est formé de

1 at. nickel	369,75	78,71
1 at. oxigène	100,00	21,29
	469,75	100,00

Il peut former par précipitation un hydrate vert pomme, gélatineux, très-léger et dont la couleur se fonce quand il est rassemblé. Cet hydrate desséché est pulvérulent. On peut l'obtenir cristallisé en faisant bouillir une solution de carbonate de nickel dans l'ammoniaque. Tupputi conseille de faire usage de ce procédé pour préparer cet hydrate pur. Il se dissout facilement dans les acides; calciné

jusqu'au rouge cerise, il perd son eau ; mais à une chaleur modérée, avec le contact de l'air, il passe à l'état de peroxide. Cet hydrate est formé de

1 at.	protoxide	469,7	74
3 at.	eau	168,7	26
		638,4	100

Proust y a trouvé 22 pour cent d'eau, et Tupputi 24 pour cent. Ces différences sont peut-être dues à la formation du peroxide de nickel, pendant l'analyse.

On obtient l'hydrate de nickel, en décomposant les sels de protoxide au moyen d'une dissolution de potasse ou de soude caustique.

Peroxide de nickel.

1853. Le peroxide de nickel est noir ; son hydrate est noir brun. Une chaleur modérée en dégage l'eau et commence à en dégager l'oxigène. La chaleur blanche le transforme complètement en protoxide. Il se dissout dans tous les acides en formant avec eux des sels de protoxide ; l'acide sulfurique, l'acide nitrique en dégagent du gaz oxigène et forment un sulfate ou un nitrate de protoxide. L'acide hydrochlorique fournit du protochlorure en donnant naissance à du chlore. L'ammoniaque le dissout avec dégagement d'azote, et il se forme de l'ammoniure de protoxide. Le peroxide de cobalt ne possède pas cette propriété.

Il est formé de

2 at.	nickel	739,41	71,14
3 at.	oxigène	300,00	28,86
		1039,51	100,00

On prépare le peroxide de nickel, en calcinant le nitrate de protoxide à une température ménagée, ou mieux en faisant passer du chlore à travers l'hydrate ou le carbo-

nate de protoxide récemment précipité. M. Thénard préfère l'emploi d'une dissolution de chlorure de chaux.

Chlorure de nickel.

1854. On obtient très-facilement le chlorure de nickel correspondant au protoxide, en dissolvant ce corps dans l'acide hydrochlorique. Le nickel se dissout aussi dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de gaz hydrogène et laisse du protochlorure pour résidu. La liqueur évaporée fournit des cristaux vert pomme en aiguilles confuses; c'est le chlorure hydraté. Ce chlorure se dissout dans une partie et demie d'eau à 10°. Il a la saveur des sels de nickel; il est déliquescent à l'air, mais peut s'y effleurir quand il est très-sec. Il se dissout faiblement dans l'alcool, dont il colore la flamme en bleu pâle.

Chauffé, il perd son eau de cristallisation et se convertit en une masse jaune ocreuse qui est le chlorure anhydre. Celle-ci repasse au vert par l'action de l'eau ou celle de l'air humide. Cette couleur jaune du chlorure de nickel sec explique la teinte verte des encres de sympathie formées par le chlorure de cobalt mêlé de chlorure de nickel.

Le chlorure de nickel contient

1 at. nickel	369,7	45,5	100
2 at. chlore	442,6	54,5	
1 at. chlorure sec	812,3	48,0	100
20 at. eau	896,0	52,0	
1 at. chloru. cristallisé	1708,3		

Proust a trouvé 55 pour cent d'eau dans le chlorure cristallisé. D'après Tupputi, le chlorure de nickel paraît capable de s'unir à l'hydrochlorate d'ammoniaque et forme avec lui un composé très-soluble et difficilement cristallisable.

Quand on verse de l'ammoniaque en quantité insuffi-

sante dans une dissolution de chlorure de nickel, la liqueur prend une teinte bleue et il se forme un dépôt violet en flocons. Ceux-ci contiennent du chlore, du nickel et de l'ammoniaque. L'alcool froid ne les altère pas; mais à chaud il les décompose et laisse de l'hydrate de nickel pur. L'eau, à froid même, leur fait éprouver cette réaction sur-le-champ. La liqueur bleue produite par l'ammoniaque fournit un précipité semblable quand on y verse de l'alcool.

L'ammoniaque en excès n'occasione aucun précipité dans le chlorure de nickel; la liqueur se colore en bleu ou en violet foncé.

1855. Le chlorure de nickel sec soumis à l'action d'une température élevée, éprouve une altération remarquable. D'après Proust, il se développe des vapeurs jaunes qui se condensent en belles lames ou paillettes dorées. « Ces fleurs tardent au moins deux jours à reprendre l'humidité et à revenir au vert. L'acide hydrochlorique les dissout difficilement, même aidé de la chaleur; elles le surnagent longtemps comme une huile et finissent par s'y dissoudre. » Proust regarde donc ces paillettes comme un simple chlorure de nickel sublimé. M. Lassaigne les considère comme un chlorure particulier contenant 66 pour cent de chlore. Ce serait le chlorure correspondant au peroxide de nickel, formé de

1 at. nickel	369,7	36
3 at. chlore	663,9	64
	1033,6	100

Il reste encore quelque doute sur la nature de ce composé, qui se forme, du reste, par l'action directe du chlore sur le nickel et qui possède la propriété de résister à l'action de l'acide sulfurique concentré.

Brômure de nickel.

1856. La limaille de nickel, exposée au rouge brun à la vapeur du brôme, l'absorbe en prenant une couleur brunâtre. Lorsque l'on chauffe cette combinaison, elle prend l'aspect de l'or musif; et si la chaleur est poussée au rouge blanc, ce brômure se sublime en partie, en paillettes jaunâtres, micacées. A cette température, il éprouve un commencement de décomposition.

L'eau, le brôme et le nickel, à l'aide de l'ébullition, donnent aussi ce brômure. La liqueur a une couleur verte; par la concentration, elle devient brunâtre, et, évaporée à pellicule, elle cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un blanc sale et très-déliquescentes. La solution de brômure de nickel, au bout de quelque temps d'exposition à l'air, laisse déposer quelques flocons d'oxide de nickel; en la desséchant, il reste un brômure rougeâtre qui se liquéfie bientôt, s'il reste exposé à l'air humide. L'alcool, l'éther, l'acide hydrochlorique et l'ammoniaque le dissolvent.

Le brômure qui a été sublimé se dissout dans l'eau bien moins promptement que l'autre.

Chauffé au rouge blanc avec le contact de l'air, il se décompose; le brôme se dégage et il reste de l'oxide de nickel.

Iodure de nickel.

1857. Brun, fusible, soluble dans l'eau, qu'il colore en vert; se forme par l'action directe de l'iode sur le nickel ou en dissolvant le protoxide dans l'acide hydriodique.

Protosulfure de nickel.

1858. Le protosulfure s'obtient en réduisant le protoxide par l'hydrogène sulfuré. On le prépare d'une manière fort

économique avec l'arséniure de nickel et les persulfures alcalins par la voie sèche. Le sulfure d'arsenic formé s'unit au sulfure alcalin, et le sulfure de nickel se sépare. Ce precédé, qui est dû à Wöhler, permet de séparer très-exactement le nickel de l'arsenic dans le traitement des mines de nickel. On obtient du sulfure de nickel en lamelles cristallines.

Le sulfure de nickel s'obtient encore en chauffant au creuset le carbonate ou l'oxide de nickel avec du soufre en excès. Le sulfure se rassemble en culot.

Le sulfure obtenu par le procédé de Wöhler se présente en paillettes minces d'un jaune de bronze passant au gris d'acier. Par la couleur et l'aspect, il se rapproche beaucoup de la pyrite de fer. Il n'est pas magnétique; il est aigre, assez dur et se fond facilement. Il se dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale.

On le trouve dans la nature en aiguilles capillaires d'une belle couleur jaune. Il est composé de

1 at. nickel	369,75	64,58
1 at. soufre	201,16	35,42
	570,91	100,00

1859. Le sulfure de nickel peut donner naissance à un hydrate qui s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré ou par celle des monosulfures alcalins sur les sels de nickel. L'action des sulfures alcalins sur ces sels est complète, mais celle de l'hydrogène sulfuré ne l'est pas.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de nickel bien neutre, il se précipite quelques flocons noirs de sulfure de nickel hydraté, mais l'action s'arrête bientôt. Le sel est devenu légèrement acide et se trouve garanti par cela seul de toute action de la part du gaz hydrogène sulfuré. Si l'on soumet un sel rendu

acide à la même épreuve, il ne se forme aucun dépôt, et la liqueur reste limpide. Du reste, l'action varie en intensité avec la nature de l'acide. Ainsi, l'acétate de nickel fournit bien plus de sulfure que le nitrate ou le sulfate. Avec l'acétate, le sulfure obtenu présente une particularité remarquable. Il est en lamelles jaunes, brillantes, douées de l'éclat métallique, et par conséquent semblables au sulfure fondu.

Les monosulfures alcalins et l'hydrosulfate d'ammoniaque décomposent facilement tous les sels de nickel. Ils fournissent un excellent réactif pour les sels de nickel, dont ils décèlent les plus légères traces. Ces réactifs produisent un précipité noir brunâtre avec les dissolutions un peu concentrées. Ils donnent une teinte verte aux dissolutions étendues; mais à la longue, le précipité se forme et prend la teinte noir brun ordinaire. Si l'on fait usage d'un excès de sulfure alcalin, il reste en dissolution une trace de sulfure de nickel très-sensible, surtout avec l'hydrosulfate d'ammoniaque.

Le sulfure de nickel hydraté en masse, est d'un noir brun; mais très-divisé dans un liquide, il paraît vert. Séché à 100°, il conserve de l'eau combinée. Soumis alors à une chaleur rouge, il s'en dégage de l'eau, du gaz sulfureux, et il reste du sulfure de nickel fondu avec du sous-sulfure de nickel.

Sous-sulfure de nickel.

1860. D'après M. Arfwedson, quand on fait passer de l'hydrogène sur du sulfate de nickel chauffé au rouge, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'eau, et il reste un sulfure renfermant moitié moins de soufre que le précédent. Il est fusible et magnétique. M. Berthier a obtenu un composé analogue en réduisant le sulfate de nickel au creuset brasqué à 150° pyrométriques.

Phosphure de nickel.

1861. Il est blanc, très-cassant, non magnétique, et renferme 16 pour 100 de phosphore d'après Pelletier. C'est probablement un composé de 1 atome de phosphore et de 2 atomes de métal. Il se prépare en chauffant un mélange d'oxide de nickel, de charbon et de phosphate acide de chaux. On l'obtient encore mieux en projetant des fragmens de phosphore sur du nickel chauffé au rouge. Ce phosphure partage avec celui d'argent la propriété singulière de prendre à chaud plus de phosphore qu'il n'en peut retenir à froid.

Arséniures de nickel.

On en connaît trois. Un arséniure artificiel et deux arséniures naturels.

1862. *Arséniure bibasique.* Le premier a été observé par M. Berthier. Il se prépare aisément, en chauffant l'arséniate de nickel au creuset brasqué, à la température d'un essai de fer. L'acide et la base sont réduits, et une portion de l'arsenic se dégage. Il reste un culot bien fondu de sous-arséniure.

Il est gris blanc, sans mélange de rouge; il est fusible, cassant; sa cassure est grenue; il est composé de

2 at. nickel	738	61
1 at. arsenic	470	39
	1208	100

1863. *Arséniure. Kupfernickel.* C'est la mine de nickel la plus commune. Elle forme des filons ou bien elle se montre dans des filons d'argent, de cobalt et de cuivre. C'est surtout en Saxe ou en Bohême qu'elle a été observée ou exploitée. On en trouve en France, à Allemont.

Le kupfernickel est en masse d'un jaune pâle mêlé de rouge; sa cassure est inégale et grenue. Il fait feu au briquet et les étincelles répandent une odeur d'ail. Le kupfernickel cristallisé est fort rare, mais on en a rencontré dans la Hesse. Ce minéral est fusible, un peu au dessus de la

chaleur rouge, sans altération. Mais à la température d'un essai de fer, il perd au creuset brasqué 12 ou 15 pour cent d'arsenic. Sa densité varie de 6,61 à 7,29. Il possède l'éclat métallique. Le kupfer-nickel est essentiellement formé d'arséniure simple de nickel contenant

1 at. nickel	369	43
1 at. arsenic	470	57
	839	100

On y rencontre accidentellement du cobalt, du soufre, du fer, du cuivre et d'autres métaux. Voici l'analyse de celui d'Allemont, par M. Berthier.

Nickel.	39,94
Cobalt.	0,16
Arsenic.	48,80
Antimoine.	8,00
Soufre.	2,00
Fer.	trace.
Manganèse.	trace.
	98,90

1864. *Biarséniure de nickel.* Il est blanc et possède d'ailleurs les caractères généraux du kupfernickel. Il perd facilement une portion de son arsenic à la chaleur rouge et passe à l'état d'arséniure simple. Ce minéral est connu en Allemagne sous le nom d'*arsenik-nickel.* Il contient

1 at. nickel	369	28
2 at. arsenic	940	72
	1309	100

Sulfo-arséniures de nickel.

1865. On trouve une combinaison de ce genre dans la nature, le nickel gris. Les arts en fournissent une seconde en assez grande quantité, c'est le *speiss.*

Nickel gris. Le nickel gris n'est pas cristallisé; sa texture est grenue ou compacte; il décrépite faiblement au

feu. Par la distillation, il fournit du sulfure d'arsenic. M. Berzélius a trouvé dans le nickel gris de Loos.

		Théoriquement.		
Nickel.	29,94	1 at. nickel	369	35,5
Cobalt. . . .	0,92	1 at. soufre	201	19,3
Fer..	4,11	1 at. arsenic	470	45,2
Arsenic.. . .	45,37		1040	100,0
Soufre. . . .	19,34			
Silice.. . . .	0,90			
	100,58			

C'est donc un composé de bisulfure et de biarséniure de nickel dans lequel une partie du sulfure de nickel est remplacée par du sulfure de fer.

M. Vauquelin a examiné un sulfo-arséniure de nickel qui contenait beaucoup de sulfure d'antimoine.

1867. *Speiss.* Le speiss est un mélange de divers sulfo-arséniures qui se séparent dans la fabrication du safre. Celui-ci est un verre bleu qui s'obtient en fondant du sable siliceux, de la potasse et du minérai de cobalt grillé. Comme le grillage n'est jamais parfait, le cobalt qui a échappé à l'action de l'air enlève l'oxigène aux portions de nickel et de cuivre qui en avaient pris, et ramène ceux-ci à l'état métallique. Cette réaction est très-avantageuse, car le verre bleu en est plus pur et le nickel n'est pas perdu. Le nickel et le cuivre s'unissent à de l'arsenic et à du soufre; ils produisent ainsi des sulfo-arséniures qui gagnent le fond des creusets. Voici, d'après M. Berthier, l'analyse du speiss.

Nickel.	49,0
Cobalt.	3,2
Cuivre.	1,6
Antimoine. . . .	trace.
Arsenic.	37,8
Soufre.	7,8
Sable accidentel. .	0,6
	100,0

Le speiss est livré au commerce pour la préparation du nickel et de ses diverses combinaisons. C'est de cette matière qu'on l'extrait toujours maintenant, et il est facile de l'en retirer à bas prix par l'un des procédés qui seront exposés plus loin.

Sels de nickel.

1868. Tous les sels de nickel sont plus ou moins verts, à moins que l'acide qui les forme n'ait lui-même une couleur prononcée comme l'acide chrômique. Ceux qui sont neutres d'après leur composition, sont toujours acides au papier de tournesol, quand ils sont solubles. Leur saveur est sucrée et astringente d'abord, puis âcre et métallique. Les sels insolubles même, finissent par développer sur la langue une saveur métallique appréciable. Les sels solubles de nickel agissent fortement sur l'économie animale et déterminent des vomissemens violens, mais n'occasionent pas la mort des animaux sur lesquels on tente l'épreuve.

La plupart des sels de nickel passent au jaune quand on les chauffe au point de les dessécher complètement. Leurs dissolutions bien neutres produisent sur le papier des traits qui deviennent jaunes, quand il est chauffé légèrement.

Le cyanure jaune de potassium et de fer y forme un précipité d'un blanc jaunâtre tirant insensiblement au vert pomme. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque, qu'il colore en rose sale, et à mesure que celui-ci s'évapore, le précipité se reforme de nouveau et se dépose en flocons, d'un rosé fauve, brillans, cristallins et satinés.

Les dissolutions de nickel rendues suffisamment acides ne sont pas décomposées par le fer ni par le zinc. Ce dernier métal peut néanmoins opérer une décomposition incomplète des dissolutions neutres, mais sans précipiter le métal. Il agit par sa tendance à former des sels doubles avec le nickel, s'oxide aux dépens de l'eau et précipite

une partie de l'oxide de nickel. L'hydrogène sulfuré ne trouble pas les dissolutions rendues acides. L'ammoniaque les colore en bleu, sans y causer aucun précipité.

La teinture de noix de galle forme dans les dissolutions étendues d'eau un précipité en flocons blanchâtres, qui se dissolvent dans un excès de teinture ou dans un excès de dissolution saline. Mais dans ce cas l'addition d'un excès d'ammoniaque détermine un précipité fauve foncé.

A ces propriétés, qui sont caractéristiques et qui suffisent pour exclure la présence des métaux qu'on trouve habituellement avec le nickel, il faut ajouter les suivantes.

Les sels de nickel ont beaucoup de tendance à former des sels doubles.

Les sulfures alcalins y occasionent un précipité noir de sulfure de nickel hydraté. Celui-ci est légèrement soluble dans un excès du sulfure alcalin.

Ils sont tous décomposés par la potasse ou la soude. Il se précipite de l'hydrate de protoxide de nickel en flocons vert pomme. Mais les sels doubles n'éprouvent qu'une décomposition partielle de la part de ces alcalis.

Sulfate de nickel.

1869. L'acide sulfurique concentré et bouillant agit à peine sur le nickel ; mais l'acide sulfurique étendu d'eau l'attaque facilement, à l'aide d'une douce chaleur. Il y a production de gaz hydrogène. Le métal étant dissous, il reste un résidu charbonneux quand le nickel a été réduit par le charbon.

Le sulfate de nickel est d'un vert émeraude ; sa saveur est sucrée et astringente, puis âcre et métallique. Il est soluble dans 3 parties d'eau à 10°. Il ne se dissout ni dans l'éther, ni dans l'alcool. On peut même le précipiter par l'alcool de sa dissolution aqueuse. Ce sel cristallise en prismes à base rhombe. Ces cristaux sont d'une transpa-

rence parfaite; étant exposés au soleil, ils deviennent opaques. En les brisant, on les trouve composés d'une foule de petits octaëdres. A la température de 15 ou 20°, le sulfate de nickel cristallise en octaèdres, ce qui explique ce changement de forme. Il s'effleurit à l'air et devient blanc. Il abandonne son eau par une chaleur rouge sans se décomposer complètement. Il reste une poudre d'un jaune paille, qui est du sulfate anhydre. Au rouge blanc, la décomposition est complète, et il reste du protoxide. Il se réduit facilement par le charbon et forme du sous-sulfure.

Il est composé de

1 at. protoxide	469,75	48,38	100
1 at. acide	501,16	51,62	
	970,91	55,2	100
14 at. eau	787,50	44,8	
	1758,41		

Philips a trouvé 45,5 pour cent d'eau dans les prismes à base rhombe, et 43,8 pour cent seulement dans les prismes à base rectangulaire.

Le procédé le plus simple pour préparer le sulfate de nickel consiste à dissoudre le carbonate de nickel dans l'acide sulfurique affaibli.

Sulfates doubles de nickel.

Le sulfate de nickel forme de nombreux sels doubles, dont la découverte est due à Proust. En voici quelques exemples.

1870. *Sulfate de nickel et de potasse.* Ce sel se forme facilement en mêlant le sulfate de potasse et le sulfate de nickel. La solution fournit des cristaux isomorphes avec le sulfate ammoniaco-magnésien. Ils sont d'un vert émeraude moins foncé que celui du sulfate simple. Leur saveur est âcre et métallique. Ce sel se dissout dans huit ou neuf par-

ties d'eau à 10°. Il n'est pas efflorescent. Chauffé au rouge, il passe du vert au jaune, puis au fauve et enfin au noir. A cette époque, le résidu ne contient plus de sulfate de nickel, ce sel ayant été complètement décomposé. Le résidu consiste en sulfate de potasse et oxide de nickel.

Ce sulfate double contient

1 at. sulfate de potasse	1089	39,8
1 at. sulfate de nickel	970	35,5
12 at. eau	672	24,7
	2731	100,0

1871. *Sulfate d'ammoniaque et de nickel.* Il s'obtient comme le précédent : il est isomorphe avec lui. Ce sel est d'un vert clair ; sa saveur est âcre et fraîche en même temps. Il se dissout dans quatre parties d'eau à 10°. Par une chaleur rouge, il se décompose entièrement et laisse de l'oxide de nickel pour résidu. Il est formé de

1 at. sulfate de nickel	970	37,6
1 at. sulfate d'ammoniaque	715	27,7
16 at. eau	896	34,7
	2581	100,0

1872. *Sulfate de zinc et de nickel.* Tupputi obtenait ce sel en dissolvant du zinc dans le sulfate acide de nickel ; mais il vaudrait mieux le faire par le simple mélange du sulfate de nickel et du sulfate de zinc. Ce sel cristallise comme le sulfate de nickel simple ; il est d'un vert très-léger, se dissout dans trois ou quatre parties d'eau froide et s'effleurit à l'air. Ce sulfate double n'est probablement qu'un simple mélange analogue à ceux qu'on observe entre les sulfates de cuivre et de fer et entre ceux-ci et le sulfate de zinc lui-même.

Sélénite de nickel.

Le sélénite encore humide est une poudre blanche, in-

soluble, qui, après être séchée, prend une couleur vert pomme pâle. Le bisélénite est soluble, et donne une masse verte ressemblant à une gomme.

Nitrate de nickel.

1873. Le nickel se dissout dans l'acide nitrique concentré ou faible, avec dégagement de deutoxide d'azote. Il en résulte du nitrate de protoxide de nickel, sel qu'on obtient par des procédés plus économiques en traitant les mines de nickel. Il est vert, légèrement bleuâtre. Sa saveur ressemble à celle du sulfate; il se dissout dans deux parties d'eau à 10°. Il s'effleurit dans un air sec et tombe en déliquescence dans l'air humide. Il se dissout dans l'alcool, mais il y cristallise moins bien que dans l'eau. Ses cristaux sont des prismes octogones réguliers.

La chaleur fait d'abord perdre à ce sel son eau de cristallisation, puis une partie de son acide, et le transforme en un sous-nitrate insoluble vert ou olive. Celui-ci se décompose à son tour et laisse pour résidu le protoxide pur ou mêlé d'un peu de peroxide, selon la température employée.

Le nitrate neutre de nickel contient

1 at. protoxide	469,75	40,95	100
1 at. acide	677,02	59,05	
1 at. nitrate sec	1146,77	62,97	100
12 at. eau	675,00	37,03	
1 at nitrate crist.	1821,77		

Le sous-nitrate de nickel renferme, d'après Proust, 88 pour cent de base et 12 pour cent d'acide. C'est un nitrate décembasique.

Le nitrate de nickel forme un sel double avec le nitrate d'ammoniaque. Celui-ci est soluble, d'un joli vert, et cristallise en prismes octogones comme le nitrate simple,

Arséniate de nickel.

1874. Il ressemble au phosphate. Desséché, il est vert pomme pâle. Calciné, il prend momentanément une couleur hyacinthe, puis il devient brun jaune ou jaune clair, et ne s'altère plus. Dans cet état, il se dissout encore dans les acides forts, tels que les acides nitrique, hydrochlorique, sulfurique. Humide, il se dissout dans la plupart des acides minéraux. Aussi, l'acide arsénique ne trouble-t-il pas les dissolutions de nickel qui contiennent un acide minéral; mais il précipite celles qui sont formées par un acide organique. Il se réduit facilement par le charbon. Il est soluble dans l'ammoniaque et se décompose par les sulfures alcalins.

On obtient ce sel par double décomposition. Il se précipite en flocons ou quelquefois en grains cristallins. Quand on fait bouillir à deux ou trois reprises, l'arséniate de nickel avec de la potasse ou de la soude caustique, il est complètement décomposé.

Quand on dissout l'arséniate de nickel dans un acide et qu'on sature ensuite par le carbonate de soude, il se précipite toujours de l'arséniate sesquibasique.

L'arséniate de nickel accompagne le kupfer-nickel et paraît un produit de son oxidation lente à l'air. Il est vert pomme en masses agglomérées. La composition de ce sel est la même que celle de l'arséniate artificiel préparé par double décomposition. Ils sont l'un et l'autre à l'état d'arséniate sesquibasique composé de

3 at. protoxide de nickel	1407	49,6
1 at. acide arsenique	1440	50,4
	2847	100,0

Voici l'analyse de l'arséniate de nickel d'Allemont, par M. Berthier.

Protoxide de nickel. . .	35,2
Id. de cobalt. . .	2,5
Acide arsenique.	36,8
Eau.	25,5
	100,0

Il contient 1 atome d'arséniate et 18 atomes d'eau.

Tous les arséniates de nickel sont solubles dans l'ammoniaque. Quand on ajoute à la solution un excès de potasse, ils sont décomposés, il se précipite du niccolate de potasse, et il reste en dissolution de l'arséniate de potasse. On ne peut pas se servir d'hydrosulfate d'ammoniaque pour les analyser, le sulfure de nickel étant soluble dans l'hydrosulfate d'ammoniaque.

Arsénite de nickel.

1875. L'arsénite de nickel a des caractères analogues au sel précédent, mais laisse dégager de l'acide arsénieux par la chaleur. On trouve dans la nature un arsénite sesquibasique de nickel combiné avec 18 atomes d'eau. Il est probable que l'arsénite artificiel possède la même composition.

Phosphate de nickel.

1876. Obtenu par double décomposition, il est vert blanchâtre, floconneux ou même cristallin quand il est formé avec des liqueurs chaudes. Dans ce dernier cas, il se présente souvent en grains brillans d'un joli vert. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts ainsi que dans l'acide phosphorique. Il est facilement décomposable par le charbon.

L'acide phosphorique concentré exerce peu d'action sur le nickel ; mais l'acide phosphorique faible et bouillant le dissout avec dégagement de gaz hydrogène.

Le phosphate de nickel est soluble dans l'ammoniaque.

En portant la liqueur à l'ébullition, l'alcali se dégage en partie, la dissolution se trouble, il s'en précipite des flocons d'un vert blanchâtre qui sont un sous-phosphate double de nickel et d'ammoniaque.

La potasse ou la soude caustique en grand excès et mises plusieurs fois en contact avec le phosphate, ne lui font éprouver qu'une décomposition partielle, même à la faveur d'une ébullition prolongée.

Silicate de nickel.

1877. Le silicate de nickel est un minéral connu sous le nom de pimélite qui accompagne la chrysoprase; il est vert pomme et se présente sous la forme d'une substance terreuse sans apparence cristalline. Les acides l'attaquent facilement. Il n'est jamais pur. Klaproth a rencontré dans le pimélite du village de Kosemütz, en Basse-Silésie :

Silice.	35,0
Nickel.	15,6
Alumine.	5,0
Magnésie.	1,2
Chaux.	0,4
Peroxide de fer. . .	4,7
Eau.	38,1
	100,0

Il y a sans doute un silicate double d'alumine et de fer mêlé avec celui de nickel.

Borate de nickel.

1878. L'acide borique n'agit pas sur le nickel. A l'aide de l'ébullition, il se combine avec le protoxide; mais il vaut mieux préparer le borate par double décomposition. Ce sel est insoluble dans l'eau; les acides puissans le dissolvent facilement. Il est d'un vert blanchâtre.

Carbonate de nickel.

Les carbonates de nickel ne se dissolvent pas dans l'eau ; mais ils sont solubles dans les carbonates alcalins. On en obtient facilement, par double décomposition, deux variétés. Ces sels se décomposent facilement au feu, et si l'on opère la calcination à l'air, ils laissent un résidu de peroxide.

1879. *Carbonate bibasique.* Quand on décompose une dissolution de nickel par le carbonate de soude, il se forme un précipité d'un beau vert pomme tirant un peu sur le jaune. La couleur persiste après la dessication. M. Berthier a trouvé dans ce sel

		Exp.
1 at. protoxide	469	47,5
1 at. acide carb.	137	14,0
7 at. eau	392	38,5
	998	100,0

1880. *Carbonate sesquibasique.* Ce sel s'obtient en traitant par le bicarbonate de soude une solution quelconque de nickel. Le précipité est blanc verdâtre, très-léger, et ne s'altère point par la dessication. M. Berthier y a trouvé

		Exp.
2 at. protoxide	938	48,3
3 at. acide carb.	411	21,0
10 at. eau	562	30,7
	1911	100,0

Préparation du nickel.

Le nickel s'extrait toujours du kupfernickel ou du speiss. Dans ces deux substances, il est associé à de l'arse-

nic, du soufre, du cobalt et du fer, substances auxquelles s'ajoutent assez souvent d'autres métaux et en particulier du cuivre, de l'antimoine et du manganèse. La séparation complète de l'arsenic ou du cobalt ne peut s'obtenir qu'à l'aide de manipulations attentives. Ce problème a excité de nombreuses recherches, mais il est complètement résolu par diverses méthodes dues pour la plupart aux recherches de M. Berthier, qui a publié sur le nickel un grand nombre d'observations fort intéressantes. Nous allons passer en revue les divers procédés mis en usage pour la préparation du nickel.

1881. *Procédé de Tupputi.* On réduit le speiss en poudre et on le met en contact avec deux parties et demie d'acide nitrique à 32°, étendu d'un volume d'eau égal au sien. L'action se manifeste peu à peu, et à l'aide d'une douce chaleur, la matière se dissout entièrement. Il se dégage du deutoxide d'azote en abondance. Par le repos, la liqueur laisse déposer quelques flocons de matières terreuses et de soufre. Elle retient en dissolution tous les métaux à l'état de sulfates, d'arséniates ou de nitrates. Une portion considérable d'arsenic à l'état d'acide arsénieux s'y trouve aussi.

La dissolution filtrée et concentrée au quart de son volume, laisse déposer une grande quantité d'acide arsénieux en cristaux distincts. On filtre pour les séparer et on les lave avec un peu d'eau froide.

On évapore de nouveau la liqueur pour en expulser un peu d'eau et d'acide nitrique, et pendant qu'elle est encore chaude, on y verse une dissolution de carbonate de soude du commerce, goutte à goutte, en ayant soin d'agiter vivement pour faciliter le dégagement d'acide carbonique et pour rendre la réaction bien uniforme. A mesure que l'excès d'acide de la liqueur se trouve neutralisé, les arséniates qu'elle contient se déposent dans l'ordre de leur moindre solubilité. L'arséniate de peroxide de fer se pré-

cipite le premier, puis l'arséniate de cobalt et celui de cuivre, enfin l'arséniate de nickel.

Le premier dépôt qui se forme consiste donc en flocons d'un blanc jaunâtre d'arséniate de peroxide de fer. On obtient ensuite des flocons d'un beau rose; c'est l'arséniate de cobalt mêlé d'un peu d'arséniate de cuivre ou d'arséniate de manganèse.

S'il est facile d'enlever bien exactement l'arséniate de peroxide de fer, il n'en est pas ainsi pour l'arséniate de cobalt : quand la majeure partie est séparée, on obtient simultanément un dépôt d'arséniate de cobalt et d'arséniate de nickel. Le précipité devient vert pâle, et, suivant qu'on pousse plus ou moins loin l'opération, la séparation du cobalt est plus ou moins complète.

Il reste dans la liqueur de l'arséniate et du sulfate ou du nitrate de nickel, mêlés de quelques traces de cobalt. On l'étend de beaucoup d'eau et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Ce gaz sera sans action sur le nickel ou le cobalt, si la liqueur est suffisamment acide; il agira, au contraire, sur l'acide arsenique et produira un précipité floconneux de persulfure d'arsenic. Au bout de quelque temps la liqueur se trouble donc et il se produit des flocons d'un beau jaune. Tout l'arsenic est séparé quand la liqueur exhale une forte odeur d'hydrogène sulfuré après avoir été filtrée, et qu'au bout de vingt-quatre heures il ne s'y est manifesté aucun dépôt de sulfure d'arsenic.

La dissolution doit être évaporée de nouveau pour chasser l'excès d'acide hydrosulfurique. Quand elle en est bien purgée, on l'étend d'eau et on y verse un excès de carbonate de soude. Il se précipite un carbonate bibasique d'un vert pâle. Ce carbonate pourrait retenir un peu de cobalt, mais on trouvera plus bas les moyens propres à l'en débarrasser.

On abrégerait beaucoup ce traitement en dissolvant à la fois dans l'eau régale du speiss avec une quantité de fer

plus grande que celle qu'il faut pour transformer tout l'arsenic en arséniate. Un essai en petit suffirait pour la déterminer. La dissolution acide ne contiendrait pas d'acide arsénieux. Traitée par le carbonate de soude, elle fournirait successivement de l'arséniate de peroxide de fer, de l'hydrate de peroxide de fer, du carbonate de cuivre, du carbonate de cobalt, enfin un mélange de carbonate de cobalt et de carbonate de nickel. La dissolution ainsi purifiée fournirait enfin du carbonate de nickel presque pur comme la précédente.

1882. *Premier procédé de M. Berthier.* On pile le *kupfernickel* et on le lave pour en séparer toutes les matières terreuses. On grille le schlich, en ayant soin de chauffer peu dans le commencement, de peur qu'il ne fonde, et on le remue continuellement. A mesure que le grillage avance, on augmente le feu jusqu'à rougir la matière. Quand les vapeurs d'acide arsénieux cessent de se dégager, on ajoute de la poussière de charbon; une grande partie de l'arséniate formé se décompose, passe à l'état d'arsénite, qui se détruit à son tour, et les vapeurs d'acide arsénieux reparaissent. On réitère plusieurs fois l'addition.

Quand on a dégagé ainsi le plus possible d'arsenic, on fait bouillir la matière avec de l'eau régale jusqu'à dissolution complète. On évapore la liqueur à siccité, au moyen d'une douce chaleur, et on reprend le résidu par l'eau. Il reste beaucoup d'arséniate d'antimoine. On ajoute à la dissolution du carbonate de soude, tant qu'il s'y forme un précipité incolore. C'est encore de l'arséniate d'antimoine qui se dépose; vers la fin, il contient un peu d'arséniate de cobalt et d'arséniate de nickel; mais la couleur que ceux-ci possèdent permet d'en apercevoir la présence dès qu'ils se précipitent en quantité notable.

La liqueur ne contient alors que du cobalt, du nickel et de l'acide arsenique. On y ajoute du perchlorure de fer et ensuite du carbonate de soude. Il se précipite d'abord

de l'arséniate de peroxide de fer qui est blanc, un peu jaunâtre. Quand il y a un excès convenable de perchlorure de fer, il se dépose ensuite de l'hydrate de peroxide avec sa couleur jaune brun ordinaire. Il faut qu'il y ait excès de perchlorure, pour qu'on soit sûr d'avoir séparé tout l'acide arsenique.

Il ne reste alors que du cobalt et du nickel. On ajoute peu à peu du carbonate de soude. On obtient un dépôt rose de carbonate de cobalt et on s'arrête dès qu'il prend une teinte verte. On recueille ce précipité sur un filtre. On ajoute ensuite une nouvelle quantité de carbonate de soude; il se forme un précipité qui contient le reste du carbonate de cobalt et du carbonate de nickel. On essaye de temps en temps la liqueur, et quand elle ne contient plus de cobalt, on cesse d'ajouter du carbonate de soude. On filtre et on met à part le précipité mixte de cobalt et de nickel, qui mérite un nouveau traitement.

Enfin, on fait bouillir la liqueur filtrée avec un excès de carbonate de soude, et l'on a du carbonate bibasique de nickel très-pur.

1883. *Second procédé de M. Berthier*. On réduit le *speiss* en poudre fine, et on le grille jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de vapeurs arsénicales, en ayant soin de ménager le feu au commencement de l'opération, à cause de la grande fusibilité de la matière. On ajoute au produit grillé une quantité convenable de fer métallique. Il faut qu'il y ait assez de fer pour que tout l'arsenic soit transformé en arséniate de peroxide. On en détermine le dosage par un essai préalable. On fait dissoudre le tout dans l'eau régale bouillante, et l'on évapore à siccité. Le résidu repris par l'eau laisse une grande quantité d'arséniate de peroxide de fer.

La liqueur filtrée ou décantée en contient encore, mais par une addition ménagée de carbonate de soude, celui-ci se dépose. On arrête la réaction, dès que le dépôt devient verdâtre.

La liqueur contient encore du cuivre, du cobalt et du nickel. On la rend acide et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Tout le cuivre se dépose à l'état de sulfure de cuivre.

On sépare, comme ci-dessus, le cobalt et le nickel.

1884. *Troisième procédé de M. Berthier.* On avait toujours regardé la séparation de l'arsenic comme très-difficile dans le traitement des mines de nickel, mais les réactions de l'arsenic étant mieux connues, il est devenu très-aisé de se procurer du nickel pur au moyen de l'arséniure de nickel. M. Berthier a donc cherché à débarrasser les mines de nickel de tous les autres corps pour les ramener à l'état d'arséniure pur.

On y parvient en fondant le speiss, par exemple, avec de la litharge, du nitrate de plomb, du sulfate de plomb ou du nitrate de potasse à doses convenables. Ces divers réactifs agissent sur les métaux contenus dans le speiss et les oxident successivement dans l'ordre de leur plus facile oxidabilité. Le fer, le cuivre, le cobalt s'oxident avant le nickel; l'arsenic et le nickel se concentrent donc dans le culot métallique.

Pour traiter le speiss par la litharge, on le réduit en poudre fine et on le mêle avec deux fois son poids de litharge. On place le tout dans un creuset, que l'on chauffe rapidement à une bonne chaleur rouge. Le creuset refroidi présente un culot de plomb, un culot de speiss tout-à-fait semblable au premier pour l'aspect, et une scorie gris noir ou bleuâtre qui renferme les oxides des métaux étrangers avec une certaine quantité d'oxide de nickel. Si le nouveau speiss renfermait encore du cobalt, il faudrait le refondre avec une ou deux parties de litharge; on aurait alors un culot d'*arséniure de nickel* pur. 100 parties de speiss du commerce fournissent 50 à 60 parties d'arséniure. Les scories, et surtout celles du second traitement, ne doivent pas être rejetées. On les mêle avec 5 ou

6 pour 100 de charbon et on les chauffe au creuset. Il en résulte un culot de plomb et un nouveau speiss qui est soumis à son tour à l'action de la litharge.

Le traitement par le nitrate de plomb se fait en fondant deux fois de suite le speiss avec son poids de nitrate de plomb. On n'obtient pas de plomb métallique, mais seulement un culot d'*arséniure de nickel* et une scorie.

Le sulfate de plomb et le nitrate de potasse agissent de la même manière; mais la réaction est moins régulière et le déchet plus considérable. Il paraît que la litharge donne les meilleurs résultats.

Au moyen de l'arséniure de nickel pur, rien de plus aisé que de compléter le traitement par l'un des procédés suivans.

1885. *Procédé de Wöhler.* C'est le plus simple de tous. Il repose sur la propriété bien connue que l'arsenic possède de donner naissance à des sulfures capables de jouer le rôle d'acide avec les sulfures alcalins. Pour transformer l'arsenic en sulfure, on se sert du persulfure de potassium ou de sodium, qui est un sulfurant très-énergique pour les corps capables de se transformer en sulfures acides.

On met dans un creuset de Hesse un mélange d'une partie de kupfer-nickel en poudre très-fine, de trois parties de carbonate de potasse et de trois parties de soufre. On couvre le creuset et on chauffe le mélange doucement d'abord, pour éviter l'effervescence qu'accasionerait le dégagement trop brusque d'acide carbonique. On porte ensuite la température au rouge, afin de mettre la masse en fusion. Après le refroidissement, on la concasse et on la délaye dans l'eau. Il se dissout du sulfure double d'arsenic et de potassium, et il se dépose du sulfure de nickel en paillettes cristallines d'une belle couleur jaune d'or avec l'éclat métallique. Si la mine ne renfermait que de l'arsenic et du nickel, la séparation serait parfaite. Mais le fer, le cuivre et le cobalt en se sulfurant restent avec le nickel.

L'antimoine, au contraire, accompagne l'arsenic. Le sulfure de nickel pur ou souillé de sulfures de fer, de cuivre et de cobalt se dépose toujours en paillettes. On les lave par décantation avec de l'eau chaude.

On dissout ce sulfure de nickel dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. La liqueur contient du fer, du cuivre et du cobalt, que l'on sépare aisément, le premier par le carbonate de soude, le second par l'hydrogène sulfuré, le troisième par l'un des procédés exposés plus loin.

M. Berthier s'est servi avec succès du même procédé, et il l'a appliqué à l'arséniure de nickel pur. Il fond ensemble une partie d'arséniure, une et demi de carbonate de soude et deux de soufre, pour faire la séparation du premier coup. Mais il regarde le résultat comme plus sûr, en divisant l'opération. Il emploie alors une partie d'arséniure, demi-partie de carbonate et une partie de soufre. La fusion opérée, il réitère le même traitement sur la matière métallique bien lavée.

En dissolvant ce sulfure dans l'acide sulfurique, évaporant à sec et calcinant la masse au rouge, on obtient de l'oxide de nickel pur.

1886. *Procédé de Liebig.* On torréfie avec beaucoup de soin le minérai de nickel, soit le kupfer-nickel, soit le speiss. On le mêle à la moitié de son poids de fluorure de calcium; on met le tout dans une chaudière de plomb avec trois ou trois et demi parties d'acide sulfurique, et on chauffe doucement. Dès que la température du mélange a dépassé 100°, la masse s'épaissit et s'attache facilement au fond de la chaudière, ce qu'on doit éviter en remuant soigneusement. Il se dégage une grande quantité de vapeurs de fluorure d'arsenic, et on est obligé, pour éviter tout danger, d'opérer sous une cheminée a fort courant d'air.

On sort la masse dès qu'elle est sèche, on la brise en gros morceaux, et on la calcine légèrement, avec beau-

coup de précaution, dans un fourneau à réverbère, pour chasser seulement l'excès d'acide sulfurique; on la fait dissoudre ensuite dans de l'eau chaude, et après en avoir séparé le sulfate de chaux, on débarrasse la liqueur des métaux étrangers par l'un des procédés indiqués plus haut. La liqueur est tout-à-fait dépouillée d'arsenic.

On peut dissoudre le minérai grillé dans de l'acide sulfurique, auquel on a ajouté un cinquième de nitre, et y mêler ensuite le spath-fluor en suivant toujours la même marche. La dissolution contient alors le fer à l'état de peroxide, ce qui facilite la séparation.

1887. Si la préparation du nickel a pour objet celle de l'alliage de laiton et de nickel, connu sous le nom de *pack-fong* ou *argentane*, il suffit d'évaporer la solution de sulfate de nickel jusqu'à siccité, de décomposer par calcination, et de réduire l'oxide de nickel contenant du fer par le charbon. La petite quantité de sulfate de chaux qui s'y trouve n'est point nuisible. Cette méthode se fonde sur ce que l'acide sulfurique ne transforme l'arsenic qu'en acide arsénieux, et sur ce que celui-ci se décompose en présence de l'acide hydro-fluorique en fluorure d'arsenic très-volatil et en eau.

Préparation du nickel.

1889. Quand on s'est procuré de l'oxide de nickel par l'un des procédés qu'on vient de décrire, il est facile d'en extraire le métal.

On peut réduire en effet cet oxide au moyen du gaz hydrogène à une chaleur douce. Le nickel qu'on obtient ainsi est en poudre, mais du moins il est parfaitement pur.

On peut encore transformer le nickel en oxalate et soumettre celui-ci à la distillation en vase clos. Il se dégage du gaz carbonique et il reste du nickel pur et pulvérulent.

On fond ensuite le nickel ainsi préparé au feu d'une bonne forge dans un creuset qui contient un peu de verre ou de borax pour empêcher son oxidation.

On se procure souvent le nickel, en réduisant ses oxides au moyen du charbon. A cet effet, on forme avec l'oxide, du noir de fumée et de l'huile une pâte ferme que l'on façonne en boules. Celles-ci étant placées dans des creusets brasqués que l'on soumet à la chaleur d'une bonne forge, fournissent des globules de nickel. Mais le métal est combiné avec un peu de carbone. On trouve aujourd'hui dans le commerce du nickel presque pur qui est destiné à la préparation du packfong.

1890. Le nickel est un métal destiné à recevoir des applications fort utiles. Déjà la consommation du packfong, depuis long-temps très-considérable en Chine, commence à se répandre en Europe. C'est un alliage de cuivre, nickel et zinc fort analogue à l'argent par ses caractères physiques.

On prépare aussi sous le nom d'acier météorique un très-bel acier damassé, en alliant le nickel à l'acier ordinaire. M. Fischer, de Schaffouse, en a versé dans le commerce. Cet acier prend le plus beau poli, se damasse très-bien, et possède tous les caractères d'un acier de qualité supérieure.

Analyse des produits nickellifères.

1891. M. Berzélius, ayant soumis à une discussion attentive les méthodes par lesquelles on peut analyser les mines de nickel, s'est arrêté au procédé suivant qui embrasse à peu près tous les cas particuliers que nous avons à considérer ici. C'est l'analyse d'un minérai renfermant du soufre, du fer, du cuivre, de l'arsenic, du cobalt, du plomb, de l'antimoine, du nickel et de l'argent.

M. Berzélius attaque ce minérai par le chlore. La ma-

tière est mise dans un tube de verre effilé dont la pointe vient plonger dans un flacon qui contient de l'eau. On peut se servir d'un tube auquel on a soufflé deux boules, l'une pour contenir le minérai, l'autre pour condenser les chlorures peu volatils qui se produiront. L'extrémité du tube vient plonger dans l'eau du flacon qui porte un long tube pour le dégagement du chlore en excès.

On obtient le chlore au moyen du peroxide de manganèse, du sel marin et de l'acide sulfurique étendu d'eau, sans chauffer le ballon. Par ce moyen le chlore est plus facile à sécher; du reste on le sèche, en le faisant passer au travers d'un flacon de chlorure de calcium. L'opération doit être conduite avec lenteur; elle dure six ou huit heures. Le minérai n'est pas complètement attaqué; mais, passé ce terme, la portion que le chlore peut atteindre devient presque insensible. Les chlorures d'antimoine, d'arsenic et de soufre se rendent dans le flacon contenant de l'eau. Le chlorure de fer moins volatil se condense dans la seconde boule. Comme il peut y avoir une portion des chlorures plus volatils qui sé soit condensée avec lui, on chauffe doucement cette seconde boule et le tube dans toute sa longeur pour les forcer à se rendre dans le flacon.

1892. La masse qui reste dans les boules ou dans le tube contient du minérai non attaqué, du chlorure de nickel, du protochlorure de fer, du chlorure d'argent, du chlorure de plomb, du chlorure de cobalt et du chlorure de cuivre. Ces substances sont dans la première boule. La seconde et le reste du tube contiennent du perchlorure de fer. On met le tube dans l'eau avec un peu d'acide nitrique, soit pour favoriser la dissolution du chlorure de plomb, soit pour ramener le fer à l'état de perchlorure. On chauffe et on filtre. Ce que l'eau ne dissout pas consiste en chlorure d'argent et en minérai intact. On enlève le chlorure d'argent par l'ammoniaque.

La dissolution acide renferme des chlorures de fer, de

nickel, de cuivre, de plomb et de cobalt. On précipite le plomb par l'acide sulfurique, on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide, et on a le sulfate de plomb en reprenant par l'eau. On précipite le fer, à son tour, par du carbonate d'ammoniaque versé goutte à goutte. On ajoute ensuite à la liqueur un excès d'acide sulfurique, et on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir la liqueur restante pour chasser l'hydrogène sulfuré; on y verse de l'ammoniaque en excès pour redissoudre les oxides de cobalt et de nickel. On étend la dissolution d'eau bouillante dans un flacon fermé. On y ajoute ensuite de la potasse caustique, qui occasione un précipité vert pomme d'hydrate de nickel. On continue l'addition de la potasse jusqu'à ce que la dissolution, qui était bleue, passe au rose. On bouche le flacon et on laisse reposer. L'hydrate de nickel se précipite très-pur. La liqueur rose étant évaporée pour chasser l'ammoniaque, l'hydrate de cobalt se dépose.

1893. La liqueur acide du flacon contient les chlorures volatils. Quand l'opération a été conduite très-doucement, elle ne renferme pas de chlorure de fer. Dans le cas contraire, il y en a un peu. Pour simplifier, nous la supposerons exempte de fer. On la porte à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore. Cette liqueur est troublée par de l'acide antimonieux et du soufre. On la filtre pour les recueillir. Ce dépôt, mis en ébullition avec de l'acide nitrique, fournit de l'acide antimonieux pur et une liqueur chargée d'acide sulfurique que l'on dose par la barite.

La liqueur séparée du premier dépôt renferme des acides hydrochlorique, sulfurique et arsenique. On la sature avec de l'ammoniaque, pour s'assurer que les acides ne retiennent rien en dissolution. On ajoute de l'acide nitrique en excès, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le sulfate de baryte est recueilli et pesé. L'arséniate de baryte reste dissous dans l'excès d'acide. On dé-

barrasse la liqueur de toute la baryte par l'acide sulfurique et on filtre. Elle ne renferme plus que l'acide arsénique. On en détermine d'abord à peu près la quantité par la somme des autres substances ; on y verse une solution de nitrate de peroxide de fer pur contenant un poids de fer double de celui de l'arsenic présumé. Au moyen de l'ammoniaque, on précipite l'arséniate de fer ainsi que l'excès de peroxide de fer. Le précipité étant séché et pesé on en retranche le poids du peroxide de fer ; il reste celui de l'acide arsenique.

On trouvera dans le chapitre suivant l'exposition des méthodes par lesquelles on peut séparer le nickel du cobalt dans tous les cas possibles. Celle qui est donnée dans cet article ne convient que pour les mélanges où il y a beaucoup de nickel et peu de cobalt.

1894. Le nickel peut se séparer de la plupart des métaux, en tenant compte des propriétés suivantes.

L'hydrogène sulfuré ne le précipite pas de ses dissolutions rendues acides. Le cuivre, le plomb, l'argent, etc., peuvent s'en séparer en vertu de cette propriété.

Un excès d'ammoniaque redissout le précipité que cet alcali produit d'abord dans les dissolutions de nickel. Cette réaction peut quelquefois être mise à profit, mais il faut se tenir en garde contre la production de niccolates insolubles que l'ammoniaque ne redissout pas toujours.

Les carbonates alcalins, ajoutés goutte à goutte, précipitent toujours les oxides indifférens avant l'oxide de nickel.

Le chlore convertit l'oxide de nickel en peroxide insoluble. Cette réaction est mise à profit, toutes les fois que le nickel est mêlé avec un oxide dont le métal peut s'unir au chlore, tandis que l'oxigène se porte sur le nickel.

L'acide acétique ne se sépare pas du nickel aussi facilement que des oxides indifférens. Aussi, en faisant évaporer une dissolution de nickel et de l'un de ces oxides, le résidu repris par l'eau peut-il fournir de l'acétate de nickel pur.

CHAPITRE VII.

COBALT. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1895. Le cobalt se rencontre dans la nature sous des formes assez variées. Il fait partie à l'état d'alliage de la plupart des fers météoriques. Mais, du reste, dans les terrains connus à la surface du globe, on ne l'a jamais observé à l'état métallique, ni à l'état d'alliage.

Il s'y trouve à l'état de cobalt sulfuré correspondant au peroxide; de cobalt arsénical qui renferme plusieurs espèces; d'arsénio-sulfure et d'arséniate de cobalt. On rencontre en outre l'hydrate de peroxide de cobalt souvent combiné avec l'oxide de manganèse; le sulfate de cobalt se trouve aussi dans la nature.

Les produits d'art que fournit le cobalt sont l'oxide de cobalt, le bleu d'azur, le bleu Thénard, les bleus sur porcelaine ou poteries, les verres et les émaux bleus. Le cobalt fut introduit dans la fabrication du verre pour le colorer en bleu, en 1540. Depuis lors il a été appliqué généralement à la coloration du verre ou des poteries. Mais la belle couleur bleue qu'il fournit fut long-temps préparée au moyen des mines de cobalt sans que l'on en connût la nature. Le cobalt métallique a été obtenu en 1733 par Brandt.

Ce métal a la plus grande analogie avec le nickel. Aussi, comme cela s'observe presque toujours, sont-ils constamment associés. Il est peu de mines de cobalt sans nickel et peu de mines de nickel sans cobalt. La séparation de ces deux métaux n'est pas aisée, mais elle peut s'obtenir exactement.

Le cobalt bien pur est blanc et prend facilement le poli; il a une odeur sensible. Sa densité est égale à 8,538 d'après Tassaërt et Haüy, et à 8,7 d'après Lampadius. Le cobalt pur devrait être aussi ductile que le fer; mais jusqu'ici on l'a toujours obtenu combiné avec un peu de carbone. Celui qu'on prépare en réduisant l'oxide par le charbon est demi-ductile; il a une cassure inégale et crochue. A l'état pur, on ne connaît pas son degré de fusibilité; combiné avec le charbon, il fond à peu près à la même température que le fer. Le cobalt est absolument fixe; il est magnétique, mais moins que le fer dans le rapport de 5 : 8 ou de 6 : 9 d'après Wollaston.

L'air sec n'a aucune action sur le cobalt; l'air humide fait passer sa surface à l'état d'hydrate de peroxide. A l'aide de la chaleur, le cobalt s'oxide facilement. Chauffé au rouge, il absorbe rapidement l'oxigène; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais il la décompose à la chaleur rouge.

A la faveur des acides, il peut décomposer l'eau à froid, avec dégagement de gaz hydrogène. Ce métal est très-facilement dissous par les acides. Les oxides de cobalt sont aisément réduits par l'hydrogène à la chaleur rouge sombre. On obtient le métal en poudre grise. Ils sont aussi aisément réduits par le charbon, mais alors le cobalt réduit se combine avec quelques centièmes de carbone, à la manière du fer.

Protoxide de cobalt.

1896. Le protoxide de cobalt est gris clair, légèrement verdâtre. Il est pulvérulent. Lorsqu'on l'expose à la chaleur, il absorbe l'oxigène de l'air et se transforme en peroxide, en produisant un dégagement de chaleur et de lumière. Il est soluble dans les acides forts seulement. L'acide nitrique et l'acide sulfurique le dissolvent avec dégagement de chaleur. L'acide hydrochlorique le dissout aussi sans qu'il

se développe de chlore. C'est à ce signe qu'on reconnaît la pureté du protoxide, car la moindre trace de peroxide occasione un dégagement de chlore très-sensible. L'ammoniaque ne peut en dissoudre que des traces, quand on opère à l'abri du contact de l'air. Il se colore faiblement en rose. Mais avec le contact de l'air et surtout de l'acide carbonique, la dissolution s'opère rapidement et il se produit un carbonate double.

Le protoxide de cobalt donne naissance à un hydrate, qui est bleu à froid et au moment de la précipitation, mais qui passe aisément au rose feuille morte par l'ébullition ou même avec le temps. Cet hydrate ne se décompose pas à 100°. Il est donc assez stable. Exposé à l'air, il change de couleur, devient olive et se transforme en un mélange de carbonate de protoxide et d'hydrate de deutoxide. Lorsqu'il n'est pas altéré, il se dissout très-bien dans tous les acides. L'ammoniaque agit sur lui, mais avec le contact de l'air, parce qu'alors il absorbe l'acide carbonique ou l'oxigène en se dissolvant. Le carbonate d'ammoniaque peut le dissoudre complètement et former un carbonate double de protoxide de cobalt et d'ammoniaque. Cet hydrate forme une dissolution bleue avec la potasse caustique ; mais la combinaison est défaite par l'eau ajoutée en grande quantité ; elle se détruit également à l'air, parce que l'oxide passe au maximum et devient insoluble dans la potasse. Le carbonate de potasse dissout aussi cet hydrate et se colore en rose.

Le protoxide et l'hydrate de cobalt sont composés de

1 at. cobalt	369	78,68	} 100
1 at. oxigène	100	21,32	
1 at. protoxide	469	80,7	} 100
2 at. eau	112	19,3	
1 at. hydrate	581		

1897. Le protoxide de cobalt ne peut pas se rencontrer

dans la nature. On le prépare par la décomposition du carbonate, au moyen de la chaleur. On opère cette décomposition dans une cornue, et on chasse tout l'air qu'elle contient à l'aide d'un courant d'acide carbonique, avant de la chauffer. Quand la décomposition est complète, on laisse refroidir entièrement la cornue, à l'abri du contact de l'air, avant d'en sortir le protoxide. Sans cette précaution, celui-ci pourrait prendre feu et se transformerait en peroxide.

L'hydrate de cobalt s'obtient en infiltrant, goutte à goutte, une solution de quelque sel de cobalt dans une dissolution bouillante de potasse caustique. On peut le conserver humide dans des flacons remplis d'eau bouillie. On peut aussi le conserver à sec; mais alors, il faut le sécher rapidement et l'enfermer dans des flacons bien bouchés.

Le protoxide de cobalt se dissout aisément dans les flux vitreux qu'il colore en bleu intense. C'est, sans aucun doute, de tous les oxides colorans celui qui peut teindre la plus grande quantité de verre. La couleur bleue qu'il communique au borax offre un excellent moyen d'analyse; elle permet de reconnaître la présence de traces de cobalt presque inappréciables à la vue.

1898. C'est au moyen du protoxide de cobalt que l'on colore la porcelaine et le verre en bleu. C'est encore au moyen de cet oxide que le *bleu Thénard* se produit.

Le protoxide de cobalt se combine aisément avec divers oxides et joue tantôt le rôle de base, tantôt le rôle d'acide.

Ainsi, il forme avec l'alumine une combinaison bleue qui est essentiellement la base du bleu Thénard. Pour obtenir l'aluminate de cobalt, on mêle une dissolution d'alun bien exempt de fer avec une dissolution de cobalt, et on précipite le tout par le carbonate de soude. On chauffe le précipité au rouge et sa teinte rose se change en une couleur bleue très-pure et très-riche. Sa teinte passe malheureusement au violet, à la lumière artificielle. Cette

réaction sert à reconnaître la présence de l'alumine dans les essais au chalumeau. Il suffit de chauffer la substance qu'on suppose alumineuse, après l'avoir humectée avec une dissolution de nitrate de cobalt. Elle prend à la chaleur du chalumeau une couleur bleue plus ou moins intense.

Le protoxide de cobalt se combine à la chaleur rouge avec la magnésie. Le composé est rose. On s'en sert pour reconnaître la présence de la magnésie dans les minéraux. On chauffe au chalumeau la matière magnésienne, après l'avoir humectée avec une goutte de nitrate de cobalt. Pourvu qu'il n'y ait ni alumine ni oxide métallique, la teinte rose se développe. Elle n'a jamais beaucoup d'intensité.

Il existe un zincate de cobalt qui est d'un assez beau vert. C'est le *vert de Rinmann*. Il s'obtient en précipitant par le carbonate de soude une dissolution de sulfate de zinc et de sulfate de cobalt. Il faut éviter la présence des sels de fer. Le précipité, lavé et calciné, prend la teinte verte. Pour obtenir une nuance foncée, on prend parties égales des deux sels. Mais on peut mettre pour une partie de sulfate de cobalt, deux ou trois parties de sulfate de zinc.

Peroxide de cobalt.

1898. Le peroxide de cobalt est noir, quand il est cristallisé ou qu'il est en masse un peu cohérente. Par la pulvérisation, sa couleur s'éclaircit, passe au brun et prend la teinte de la terre d'ombre. Il forme avec l'eau un hydrate brun noir. Cet oxide est inaltérable à l'air, mais il est ramené à l'état de protoxide par la chaleur. Il faut une température presque blanche pour sa décomposition complète. Il se dissout dans les acides puissans à l'aide de la chaleur; il y a dégagement d'oxigène, et il se forme des sels de protoxide. C'est ainsi qu'agissent l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Avec les acides capables d'absorber de l'oxigène, il donne des sels de protoxide sans dégagement d'oxigène. C'est ainsi que se comportent l'acide sulfureux et l'acide hyponitrique. L'acide hydrochlorique donne un chlorure et du chlore même à froid.

La potasse, l'ammoniaque sont sans action sur lui. Il paraît néanmoins que l'ammoniaque peut le dissoudre en le ramenant à l'état de protoxide, mais alors il y a dégagement de gaz azote. Si l'on ajoute de l'étain, l'ammoniaque le dissout plus promptement, sa réduction à l'état de protoxide étant facilitée par l'oxidation de l'étain.

Le peroxide de cobalt colore aisément les flux à la manière du protoxide. La chaleur et l'influence du fondant le font passer à cet état avec rapidité.

On obtient le peroxide de cobalt en chauffant le protoxide au contact de l'air à une température modérée. Il paraît même que par ce procédé on peut se procurer un oxide cristallin en paillettes d'un beau noir de velours. Ce produit se fabrique dans les usines à cobalt, en chauffant long-temps le protoxide dans des creusets de terre.

On l'obtient aussi en décomposant le nitrate de cobalt par la chaleur. Tant que la dissolution de nitrate est étendue, elle ne se trouble pas ; mais à mesure qu'elle se concentre, il s'y forme des croûtes noirâtres de peroxide. Quand le nitrate est sec et que l'on continue à chauffer, il se développe beaucoup d'acide nitreux, et tout le cobalt passe à l'état de peroxide. On l'obtient encore en faisant passer un courant de chlore sur du carbonate de protoxide ou sur de l'hydrate de protoxide. Il se forme du chlorure de cobalt qui se dissout et du protoxide hydraté qui se dépose. On le chauffe avec soin pour en chasser l'eau, et on obtient le peroxide anhydre.

Le peroxide de cobalt est formé de

2 at. cobalt	738	71,1	100
3 at. oxigène	300	28,9	
1 at. peroxide	1038	90,3	100
2 at. eau	112	9,7	
	1150		

Le peroxide de cobalt se rencontre dans la nature. Il se présente en poudre noire, terreuse, tachante, ou bien en croûtes mamelonnées. Le peroxide de cobalt est rarement pur. Il se trouve à la surface des morceaux des mines de cobalt dont il paraît n'être qu'une altération. Quelquefois aussi, on le rencontre dans les mines d'argent; il est rare.

Oxide salin.

1899. Il paraît qu'il existe un oxide de cobalt intermédiaire, correspondant au deutoxide de fer. C'est ce composé qui se forme quand on précipite un sel de cobalt, au moyen de la potasse, dans de l'eau aérée. Le précipité passe rapidement au vert olive et conserve cette nuance.

C'est probablement aussi ce composé qu'on obtient quand on calcine le protoxide de cobalt, au contact de l'air, à une température rouge cerise et qu'il passe au bleu. Tassaert et Thénard ont constaté ce phénomène qui ne se réalise pas toujours.

Chlorure de cobalt.

1900. Le chlorure de cobalt est en écailles cristallines d'un blanc d'argent ou d'un gris de lin. Il est volatil à une température voisine du rouge. L'oxigène et l'air le décomposent; il se forme du peroxide et il se dégage du chlore.

Il forme un hydrate cristallisable d'une couleur rouge de rubis. Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu pur, si la solution est très-concentrée; mais celle-ci étant affaiblie, passe au rose. Le chlorure de cobalt, quoique très-soluble, résiste d'abord assez long-temps à l'action de l'eau.

Mais une fois dissous, on peut le faire cristalliser sans qu'il reprenne sa cohésion. Il ne l'acquiert de nouveau que par la sublimation.

On connaît donc le chlorure de cobalt à quatre états. A l'état sec ou blanc, à l'état d'hydrate rouge, à celui de dissolution bleue et à l'état de dissolution rose.

Pour avoir le chlorure sec, il suffit de faire passer un courant de chlore sec sur le métal. On peut même obtenir le chlorure de cobalt plus simplement, en faisant passer un courant de chlore sur la mine de cobalt réduite en poudre très-fine. Le chlorure d'arsenic, le chlorure de soufre et le chlorure de fer se volatilisent. Le chlorure de cobalt reste, si l'on a eu soin de n'employer que la douce chaleur d'une petite lampe à alcool pour chauffer le minérai.

On obtient le chlorure bleu en dissolvant le protoxide dans l'acide hydrochlorique. Il n'est pas même nécessaire d'employer de l'acide très-concentré; il suffit qu'il marque 15° à l'aréomètre de Baumé. Ce même acide donne encore le chlorure bleu, en agissant sur le peroxide de cobalt, mais alors il se dégage du chlore. Tant que la liqueur renferme du chlore dissous, elle est verte; à mesure qu'elle le perd, elle repasse au bleu. Ces dissolutions, évaporées à chaud, fournissent des cristaux bleus.

L'addition de l'eau fait passer au rose le chlorure sec ainsi que le chlorure bleu. La liqueur évaporée spontanément donne du chlorure rouge de cobalt cristallisé en rhombes d'un rouge intense; il n'est pas déliquescent quand il est parfaitement pur. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on concentre la dissolution, de rouge qu'elle était, elle devient bleue. Si on continue à chauffer, il se dégage du chlore et de l'acide hydrochlorique et la matière se couvre d'écailles gris de lin de chlorure sec, qui se volatilisent et se subliment de manière à remplir la panse de la cornue, lorsqu'on opère en vase clos. Si on

chauffe au contact de l'air, la matière se couvre aussi d'écailles, mais bientôt celles-ci disparaissent. Il se dégage du chlore et il ne reste bientôt que du peroxide.

Le chlorure de cobalt se compose de

1 at. cobalt	369	45,5
2 at. chlore	442	54,5
	811	100,0

1901. On fait avec le chlorure de cobalt une encre de sympathie. Lorsque la dissolution est très-étendue, les caractères tracés sur le papier sont incolores; mais si on chauffe la feuille, la dissolution se concentre et les caractères bleuissent. La couleur bleue disparaît de nouveau, en exposant le papier à l'air, parce qu'il en absorbe l'humidité. Si on chauffe trop fortement, les caractères deviennent noirs, parce que le chlorure est décomposé et que le chlore en se dégageant a attaqué le papier; on ne peut plus alors les faire disparaître.

Ces propriétés du chlorure de cobalt, découvertes par quelque chimiste allemand, furent examinées avec attention par Hellot en 1737. Il préparait son encre de sympathie en décomposant le nitrate de cobalt par le sel marin. Il s'en servait pour faire des écrans, dont les dessins ne se coloraient qu'au moment où on les approchait du feu. De temps à autre, il s'en fabrique encore de ce genre. Voici quelques indications qui permettront de varier convenablement les effets.

Le chlorure de cobalt mêlé de chlorure de nickel donne une encre qui devient d'un beau vert à chaud et qui disparaît entièrement par le refroidissement.

Le chlorure de cobalt mêlé de chlorure de fer donne une encre qui devient verte à chaud et qui laisse par le refroidissement une teinte feuille morte.

Le chlorure de cobalt mêlé d'hydrochlorate d'ammo-

niaque donne une encre qui devient d'un beau vert émeraude à chaud. Elle s'efface entièrement par le refroidissement.

Le chlorure de cobalt mêlé de sulfate de zinc donne une encre qui passe au violet rosé par la chaleur; elle disparaît en se refroidissant.

Le chlorure de cobalt mêlé de chlorure de cuivre donne une encre qui devient d'un beau jaune par la chaleur. Elle disparaît lentemen .

Hellot a donné la théorie de ces réactions, en se fondant sur une expérience très-simple. Après avoir imprégné un papier d'encre bleue, il l'a introduit dans un tube, il a effilé celui-ci, puis il l'a chauffé de manière à faire paraître la couleur. Le tube étant scellé, il l'a laissé refroidir, mais la teinte n'a pas disparu. En exposant le papier à l'air humide, la nuance disparaît toujours au contraire. On peut confirmer cette opinion par une expérience encore plus simple. Il suffit d'exposer dans le vide sec un papier imprégné de chlorure de cobalt pour faire paraître la couleur bleue, au bout de quelques minutes.

Brômure de cobalt.

1902. Le cobalt, chauffé dans la vapeur de brôme, s'y combine au rouge brun; il se forme un brômure de couleur verte. Celui-ci se dissout facilement dans l'eau et la colore en rose. Cette dissolution devient rouge violet par la concentration, et le brômure desséché repasse au vert. Le cobalt et le brôme, mis en ébullition dans l'eau, forment aussi ce brômure. Le brômure de cobalt est très-déliquescent. Chauffé fortement dans un tube, il se liquéfie au rouge blanc et n'éprouve qu'une légère décomposition. L'ammoniaque le décompose : un excès d'alcali dissout le précipité qui s'est d'abord formé,

Ce bromure contient

1 at. cobalt	369	27,4
2 at. brôme	978	72,6
	1347	100,0

Sulfures de cobalt.

On en connaît trois, le sulfure, le sesquisulfure et le bisulfure. Il existe en outre des sous-sulfures mal déterminés.

1903. *Sulfure de cobalt.* Il correspond au protoxide. Pour le préparer, M. Berthier s'est servi du procédé au moyen duquel on obtient le sulfure de nickel. On fond au creuset une partie de carbonate de soude, deux de soufre et une de minérai de cobalt. Ce minérai est presque toujours un arsenio-sulfure. On chauffe le mélange; il se forme du sulfure de sodium, du sulfure d'arsenic et du sulfure de cobalt. Par le refroidissement, le sulfure de cobalt se sépare en écailles minces couleur de bronze. On lave la masse; et si le minérai était pur, il ne resterait que du sulfure de cobalt, le sulfure double d'arsenic et de sodium étant dissous par l'eau. Il arrive souvent que ce sulfure renferme du sulfure de fer; pour l'en débarrasser, on traite la matière lavée, par l'acide hydrochlorique froid, qui ne dissout que le sulfure de fer.

Ce sulfure se fond facilement à la chaleur rouge. Il ressemble assez à la pyrite magnétique, mais il est d'un jaune plus clair. Les acides oxigénans le dissolvent facilement.

On obtient encore du sulfure de cobalt en décomposant le sulfate par le charbon; mais on n'a ainsi qu'un mélange de sulfure et de métal, car il se décompose une certaine quantité de sulfure par le charbon. Si on fait passer de l'hydrogène sur le sulfate de cobalt, on obtient un oxisulfure qui contient un atome de protoxide et un atome de sulfure.

Le sulfure de cobalt contient

1 at. cobalt	369	64,64
1 at. soufre	201	35,36
	570	100,00

Sesquisulfure de cobalt.

1904. Il existe dans la nature un sulfure de cobalt correspondant au peroxide, mais qu'on n'a pas encore pu produire artificiellement; il est très-rare. Il se trouve en Suède et en Prusse, il est presque toujours mêlé avec de la pyrite. Il paraît que ces deux substances ne sont pas toujours simplement mélangées.

Le sulfure de cobalt naturel se rencontre en masses grenues cristallines ou même en cristaux réguliers qui sont l'octaèdre régulier ou le cubo-octaèdre. Ce minéral contient :

	Müsen (1).	Ryddarhyttan (2).
Cobalt.	53,35.	43,2
Fer.	2,30.	14,4
Cuivre.	0,17.	3,5
Soufre.	44,18.	38,5
Gangue	0,00.	0,3
	100,00	99,9

2 at. cobalt	55
3 at. soufre	45
	100

M. Arfwedson prépare le sesquisulfure de cobalt en décomposant le sulfate de cobalt par l'hydrogène sulfuré.

M. Sotterberg est probablement parvenu aussi à produire le sesquisulfure en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sec sur du peroxide de cobalt. Il doit se former de l'eau et du sesquisulfure. M. Sotterberg regarde le produit comme un mélange de protosulfure et de bisulfure, d'après l'action que l'acide hydrochlorique exerce sur lui. Cet acide forme du chlorure de cobalt, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse du bisulfure de cobalt. Comme c'est

(1) Vernekinck. (2) Hisinger.

précisément ainsi que se comporte le sesquisulfure de fer, il y a lieu de penser que cette expérience a réellement donné du sesquisulfure.

Bisulfure de cobalt.

1905. M. Sotterberg l'obtient en chauffant du peroxide de cobalt avec le triple de son poids de soufre à une température un peu supérieure à celle qui fait distiller le soufre lui-même. On traite le résidu par l'acide hydrochlorique qui décompose le protosulfure de cobalt qui peut s'être produit. Puis on le soumet à l'action d'une dissolution de potasse qui en sépare l'excès de soufre. Le bisulfure reste pur. Il est noir, pulvérulent, sans éclat métallique. L'acide hydrochlorique n'exerce aucune action sur lui. Il contient

1 at. cobalt	369	47,9
1 at. soufre	402	52,1
	771	100,0

Séléniure de cobalt.

1906. Le cobalt se combine aisément avec le sélénium ; il y a production de chaleur. En chauffant la masse au rouge, elle abandonne son excès de sélénium, se liquéfie et donne un produit d'apparence métallique, gris, à cassure feuilletée. C'est le séléniure de cobalt.

Phosphure de cobalt.

1907. On ne connaît qu'un phosphure de cobalt. Il est gris blanc, très-fragile, lamelleux, cristallin, non magnétique. Pelletier l'a obtenu en jetant du phosphore sur le cobalt métallique chauffé au rouge, ou bien en calcinant le phosphate acide de chaux avec de l'oxide de cobalt et du charbon. Ce phosphure perd à l'air son éclat métallique. Au chalumeau, il brule avec une flamme phosphoreuse. Pelletier y a trouvé 20 pour 100 de phosphore, ce qui correspond à un phosphure bibasique contenant

2 at. cobalt	738	79,3
1 at. phosphore	196	20,7
	934	100,0

Arséniures de cobalt.

1908. L'arséniure de cobalt bi-basique peut s'obtenir en calcinant l'arséniate de cobalt avec du charbon, ou bien en chauffant ce sel dans l'hydrogène. Il renferme 38,5 d'arsenic et 61,5 de cobalt; ce qui correspond à un atome d'arsenic pour deux de cobalt.

On peut combiner l'arsenic au cobalt, en chauffant un mélange de ces deux matières réduites en poudre; mais cette combinaison artificielle a été peu étudiée. Il n'en est pas de même des arséniures naturels, qui sont si nombreux, si variables, qu'ils ont fait en quelque sorte le désespoir des chimistes.

En discutant les analyses déjà faites, on voit qu'il existe probablement dans la nature trois arséniures, savoir le sesquiarséniure, le triarséniure et le quadriarséniure. Il existe en outre un sulfo-arséniure analogue au mispikel. Il paraît que ces divers composés peuvent se mélanger entre eux et avec le mispikel, le nickel gris, la pyrite, la pyrite cuivreuse et d'autres sulfures naturels.

De là, les variétés si nombreuses de cobalt arsénical dont les unes ne perdent rien par la chaleur, dont les autres abandonnent de l'arsenic, tandis qu'il en est qui perdent du sulfure d'arsenic. Toutes ces variations s'expliquent; mais elles font voir combien il est difficile de poser des limites bien vraies entre des variétés ou des mélanges qui se confondent par des nuances presque insensibles. Voici les principaux types des mines de cobalt, car c'est toujours ces composés que l'on exploite.

1909. *Cobalt arsénical.* Le cobalt arsenical est très-éclatant; il est fragile, à cassure grenue. On le rencontre

cristallisé en cubes ou en octaèdres. Sa densité est de 6,45. Il y en a beaucoup de variétés qui donnent par la chaleur de l'arsenic à vase clos. On ne l'a jamais à l'état de pureté; il est toujours mêlé de sulfure de fer et de gangue. Il paraît même qu'il contient presque toujours de l'arsenic libre. Voici l'analyse du cobalt arsenical de Riegelsdorf, par M. Stromeyer :

Cobalt. . . .	20,31
Fer.	3,42
Soufre. . . .	0,89
Arsenic. . . .	74,22
Cuivre. . . .	0,16
	99,00

Cette analyse ne paraît pas susceptible de calcul. En admettant que le fer et une portion du cobalt sont à l'état de sesquiarséniures, il reste un triarséniure de cobalt. Le soufre et le cuivre proviennent sans doute d'un peu de pyrite cuivreuse. Le cobalt arsenical contient du reste très-souvent de l'arsenic libre appréciable à l'œil.

On peut supposer toutefois que la base essentielle du cobalt arsenical est le triarséniure de cobalt ou au moins le biarséniure. C'est le plus abondant des minérais de cobalt. On l'exploite à Schneeberg, en Saxe; à Joachimsthal, en Bohême; à Riegelsdorf, dans la Hesse, etc.

La France en possède à Allemond, en Dauphiné; dans les vallées de Luchon et Juset, dans les Pyrénées; à Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges.

1910. *Cobalt gris. Sesquiarséniure de fer et de cobalt.* C'est la variété connue des minéralogistes allemands sous le nom de *grauer speiskobalt.* Elle ne cristallise pas. La surface des morceaux est ordinairement d'un noir grisâtre, mais la cassure est brillante et possède l'éclat métallique. Cet éclat se perd et se ternit à l'air.

Voici son analyse faite par M. Laugier.

Cobalt	12,7	1 at.	cobalt	17
Fer.	12,5	1 at.	fer	16
Arsenic.	50,0	3 at.	arsenic	67
Quartz.	25,0			100
	100,2			

1911. *Cobalt éclatant. Sulfo-arséniure de cobalt.* Ce composé est exactement semblable au mispikel. Il est isomorphe avec lui et il en contient même ordinairement à l'état de mélange.

Ce minéral possède un éclat métallique très-remarquable; il cristallise en cubes ou en dodécaèdres; sa densité est de 6,29; sa cassure est lamelleuse. Il n'est décomposable qu'à la chaleur rouge; il perd alors du soufre et de l'arsenic. On le rencontre avec le cobalt arsénical dans les terrains anciens, et, pour mieux dire, on ne l'a encore observé qu'en Suède. Il s'y trouve en amas assez considérable dans le gneiss avec de la pyrite cuivreuse, à Tunaberg, Loos et Hacambo. Il est mélangé de sulfo-arséniure de nickel, de pyrite, de fer magnétique, et de pyrite de cuivre. On trouve dans le commerce du cobalt gris en poudre qui contient du fer oxidulé qu'on y introduit par fraude. Voici l'analyse du cobalt éclatant :

	Skutterud.
Cobalt.	33,10
Arsenic. . . .	43,47
Soufre.	20,08
Fer.	3,23
	99,88

D'après cette analyse de M. Stromeyer, l'échantillon qu'il a examiné contient 9 pour 100 de mispickel et 91 pour 100 de sulfo-arséniure de cobalt, composé de

2 at. cobalt	738	35,5
2 at. arsenic	940	45,2
2 at. soufre	402	19,3
	2080	100,0

Le cobalt éclatant ressemble donc par sa composition au nickel gris et au mispickel, et renferme comme eux 1 at. de bisulfure de cobalt et 1 at. de biarséniure de cobalt.

Il est employé comme mine de cobalt. C'est même la plus riche et la plus estimée, mais elle devient rare dans le commerce.

1912. *Cobalt blanc.* C'est la variété connue des minéralogistes allemands sous le nom de *weisser speiskobolt.* Ce minéral est dur, aigre, à cassure grenue. Il a l'éclat métallique, mais sa surface le perd au bout de quelque temps. La cassure fraîche présente une couleur d'un blanc d'étain, mais la surface extérieure offre une teinte jaunâtre, rougeâtre ou grisâtre.

On l'a rarement rencontré cristallisé, et les formes peu déterminables paraissaient se rapporter à l'octaèdre. M. Laugier y a trouvé :

Cobalt.	9,6	1 at. cobalt	369	11,3
Fer.	9,7	1 at. fer	339	10,4
Soufre. . . .	7,0	1 at. soufre	201	6,1
Arsenic . . .	68,5	5 at. arsenic	2350	72,2
Quarz. . . .	1,0		3259	100,0
	95,8			

La supposition la plus simple à faire sur la nature de ce minéral, consiste à le regarder comme un mélange de 1 at. de quadriarséniure de cobalt avec 1 at. de mispickel ; mais elle suppose l'existence d'un arséniure de cobalt que nous ne connaissons pas isolé.

Sels de cobalt.

1913. Les sels de cobalt sont toujours à base de protoxide; celui-ci joue même le rôle d'une base assez puissante. Ils ont pourtant tous une réaction acide, quand ils sont étendus d'eau. En dissolution, tous les sels solubles sont couleur rose pêche, et ils deviennent couleur jus de groseille, quand ils sont concentrés ou cristallisés. Les sels insolubles de cobalt ou en général les sels calcinés sont roses, lilas ou bleus.

Ces sels précipitent en bleu de lavande par les alcalis fixes. L'ammoniaque précipite de même les sels neutres, mais il se forme un sel double soluble; tout le cobalt n'est pas précipité et la liqueur se colore en acajou.

Les carbonates alcalins y forment un précipité rouge pâle; l'hydrogène sulfuré ne trouble pas les dissolutions qui contiennent un excès d'acide, mais les hydrosulfates les précipitent en noir; le cyanure jaune de potassium et de fer y forme un précipité vert sale ou gris verdâtre; les phosphates y occasionent un précipité bleu, et les arséniates les précipitent en rose; la noix de galle y forme un précipité jaunâtre; l'acide gallique, les succinates et les benzoates ne les troublent pas.

Le zinc, le fer et aucun métal des quatre dernières sections ne peuvent opérer la décomposition des dissolutions de cobalt.

Il existe plusieurs sels doubles de cobalt; les sels de ce métal se combinent facilement avec les sels de potasse, de fer, de cuivre et surtout ceux d'ammoniaque. Le sulfate de cobalt et de potasse cristallise très-bien, et comme il est moins soluble que le sulfate de potasse, on s'en est servi autrefois comme d'un moyen de purification dans le traitement des mines de cobalt. Il y a un sulfate double de cobalt et d'ammoniaque qui cristallise facilement aussi.

Toutes les fois que l'on verse de l'ammoniaque en ex-

cès dans un sel suffisamment acide de cobalt, il ne se produit aucun précipité et il se fait un sel double soluble. Si la dissolution est neutre, le sel double se forme encore, mais il se précipite de l'hydrate de protoxide de cobalt. Ces sels doubles sont susceptibles de cristalliser. Les alcalis et les carbonates alcalins ne les décomposent qu'à l'aide de l'ébullition; ils sont décomposés instantanément au contraire, et même à froid par les hydrosulfates.

Parmi ces sels doubles, il en est un qu'il faut remarquer, c'est l'oxalate double de cobalt et d'ammoniaque qui est rouge, soluble dans l'eau froide, encore plus soluble dans l'eau chaude et qui se dissout facilement dans l'ammoniaque, qu'il colore en rose. Comme l'oxalate double d'ammoniaque et de nickel n'est pas soluble dans l'eau, M. Laugier a mis à profit cette propriété pour séparer ces deux métaux.

Sulfate de cobalt.

1914. Le sulfate de cobalt est rouge de groseille; sa saveur est légèrement piquante, un peu amère et un peu métallique. Il est soluble dans 24 parties d'eau froide. Il cristallise en prismes rhomboïdaux semblables à ceux du sulfate de fer, mais plus difficiles à obtenir; car ce sel tend plutôt à grimper et à former des croûtes cristallines qu'à prendre une forme régulière. Exposés au feu, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation, deviennent opaques et prennent une teinte rose. Mais ce sulfate est si stable qu'on peut le chauffer très-fortement sans le décomposer. Il n'est pas soluble dans l'alcool. Il est formé de

1 at. protoxide	469	48,34	100
2 at. acide	501	51,66	
1 at. sulfate sec	970	59	100
12 at. eau	672	41	
1 at. sulfate cristallisé	1642		

Le sulfate de cobalt naturel est rare. Il est mamelonné,

transparent, de couleur rose; il a la même composition que le sulfate artificiel.

Sulfate de cobalt et de potasse.

1915. Le sulfate de cobalt s'unit facilement au sulfate de potasse et donne naissance à un composé moins soluble et plus facilement cristallisable. Ce sel est isomorphe avec le sulfate ammoniaco-magnésien. Mitscherlich y a trouvé 1 at. de sulfate de cobalt, 1 at. de sulfate de potasse et 12 at d'eau.

Il existe un sulfate de cobalt et d'ammoniaque analogue à ce sel.

Hyposulfate de cobalt.

1916. On l'obtient en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de cobalt. L'hyposulfate de cobalt est très-soluble; il cristallise difficilement, et fournit par l'évaporation une masse rougeâtre. Chauffé fortement, il se transforme en sulfate neutre; il se dégage du gaz sulfureux.

D'après Heeren, l'hyposulfate de cobalt renferme

1 at. protoxide	469	23,1
1 at. acide	902	44,4
12 at. eau	672	32,5
	2043	100,0

Sélénite de cobalt.

1917. Le sel neutre est une poudre rose, insoluble. Le bisélénite donne, par l'évaporation, un vernis rouge luisant, sans apparence cristalline.

Nitrate de cobalt.

1918. Le nitrate de cobalt est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est d'un rouge foncé; par une douce évaporation, on peut le faire cristalliser. Mais, comme il se décompose aisément par la chaleur, on doit éviter une évaporation

à feu nu, car il se produirait du peroxide de cobalt en croûtes noires. Ce nitrate est soluble dans l'alcool.

Le nitrate de cobalt desséché, passe au bleu, quand on le chauffe un peu au dessus de 100°. Par le refroidissement, il redevient rouge. Cette propriété a été observée par M. Gay-Lussac. Il se transforme tout entier en oxigène, acide nitreux et peroxide de cobalt, quand on le soumet à une légère chaleur. Il est formé de

1 at. protoxide	469	40,9
1 at. acide nitrique	677	59,1
	1146	100,0

Nitrate de cobalt et d'ammoniaque. Quand on verse de l'ammoniaque en excès dans une dissolution de nitrate de cobalt, il se forme un précipité d'oxide et il reste en dissolution un nitrate double de cobalt et d'ammoniaque. Il cristallise en cubes de couleur rose. Sa saveur est piquante et urineuse. Chauffé au rouge, il fuse comme le nitrate d'ammoniaque en laissant du peroxide de cobalt. Les alcalis sont sans action sur lui, mais les sulfures le précipitent en noir. Ce sel a été observé par M. Thénard, mais il mériterait un nouvel examen.

Phosphate de cobalt.

1919. Le phosphate de cobalt obtenu par double décomposition, au moyen du sulfate de cobalt et du phosphate de soude, est d'un bleu violacé, qui passe au rose quand il a été desséché à l'air. Il est insoluble, indécomposable par la chaleur seule, décomposable par le charbon, par les alcalis et les hydrosulfates alcalins. On se sert de ce phosphate pour la préparation du bleu Thénard : on prend 1 partie en volume de phosphate encore hydraté et 8 parties d'alumine hydratée aussi, mais bien lavée; on mêle intimement les deux substances; on les dessèche d'abord

à l'étuve, puis on chauffe au rouge et l'on obtient une couleur d'un très-beau bleu.

Quand le phosphate de cobalt est exempt de fer, que l'alumine est bien pure, et qu'enfin le mélange est exactement fait, la préparation du bleu Thénard n'offre aucune difficulté. Pour donner le feu convenable, il suffit de placer le creuset dans un fourneau, de l'entourer de charbon et de laisser ceux-ci se consumer entièrement.

Quelquefois le bleu Thénard présente un ton verdâtre qui provient de la réaction de quelque matière charbonneuse sur l'oxide de cobalt et l'acide phosphorique, d'où résulte un peu de phosphure de cobalt. Pour corriger ce défaut, on mêle la matière avec quelques centièmes d'oxide rouge de mercure et on chauffe de nouveau. La couleur bleue se trouve rétablie.

Mais quand le phosphate employé renferme du fer, la teinte verdâtre qui en résulte ne peut pas se corriger.

Arséniate de cobalt.

1920. L'arséniate de potasse, versé dans une dissolution de cobalt, en précipite de l'arséniate de cobalt. L'acide arsenique ne décompose pas les dissolutions de cobalt formées au moyen des acides minéraux; mais il précipite quelques dissolutions faites par des acides organiques.

Le précipité est d'une belle couleur rose permanente. Chauffé, il perd de l'eau; mais il ne s'altère pas autrement. A la chaleur rouge long-temps continuée, toute l'eau qu'il contient se dégage; il passe au violet sans éprouver le moindre indice de fusion. L'eau ne le dissout pas; mais l'acide nitrique, l'acide hydrochlorique le dissolvent aisément. Ces dissolutions ne sont troublées, qu'à la longue par l'hydrogène sulfuré. La potasse caustique décompose complètement l'arséniate de cobalt.

L'arséniate de cobalt se rencontre dans la nature et résulte vraisemblablement toujours de l'oxidation de l'arsé-

niure de cobalt. Tantôt il est en aiguilles rayonnées de couleur violette ou lie de vin; tantôt il se présente avec une couleur rose, fleur de pécher ou rouge, mais alors il est pulvérulent; il devient lilas par la calcination; il a la même composition et les mêmes propriétés que l'arséniate artificiel; il renferme, d'après Bucholz.

Acide arsénique	37,9
Eau.	22,9
Oxide de cobalt. . . .	39,2
	100,0

C'est un arséniate sesquibasique.

Arsénite de cobalt.

1921. L'arsénite s'obtient comme l'arséniate. Il a de même une couleur rose. Il se décompose par la chaleur et perd une partie de son acide. L'acide hydrochlorique le dissout sans l'altérer; mais l'acide nitrique le transforme en arséniate en passant lui-même à l'état de deutoxide d'azote. La dissolution formée par l'acide hydrochlorique est décomposée sur-le-champ par l'hydrogène sulfuré. La potasse caustique décompose complètement cet arsénite.

L'arsénite de cobalt se rencontre dans la nature et ressemble à l'arséniate; on les distingue en les chauffant dans un tube de verre. L'arséniate ne se décompose pas, tandis que l'arsénite dégage des vapeurs blanches d'acide arsénieux. L'arséniate de cobalt paraît être le premier produit de l'oxidation de l'arséniure de cobalt; aussi se rencontre-t-il au centre des masses d'arséniate, dans les parties qui n'ont pas éprouvé l'action de l'air aussi complètement.

L'arsénite de cobalt natif est à l'état d'arsénite sesquibasique. Il en est de même sans doute de l'arsénite artificiel.

Carbonate de cobalt.

1922. Il y a plusieurs carbonates de cobalt. Celui que l'on obtient en précipitant un sel de cobalt par les bicarbonates conserve sa couleur après sa dessication; il se dissout dans les acides et dans le carbonate d'ammoniaque. Dans ce dernier cas, il se forme un carbonate double de cobalt et d'ammoniaque.

Les bicarbonates alcalins dissolvent un peu de carbonate humide.

Carbonate sesquibasique. Quand on traite le sulfate de cobalt par le carbonate de potasse, il se précipite un carbonate sesquibasique d'une belle couleur rose. Un excès de carbonate de potasse en dissout beaucoup, parce que l'acide carbonique, devenu libre par la réaction, fait passer le carbonate de potasse en excès à l'état de bicarbonate, et que celui-ci exerce une action dissolvante assez prononcée sur le carbonate de cobalt. La dissolution offre alors une teinte violette giroflée. On peut déterminer la précipitation complète du carbonate de cobalt, en portant la liqueur à l'ébullition, ce qui détruit le bicarbonate formé, ou même en l'étendant de beaucoup d'eau froide. Voici la composition du carbonate sesquibasique :

2 at. protoxide de cobalt	938	69
3 at. acide carbonique	411	31
	1349	100

Traitement des mines de cobalt.

1923. Les mines de cobalt que l'on traite sont toujours à l'état d'arséniure ou d'arsénio-sulfure. Elles renferment ordinairement du fer, du cuivre, de l'antimoine et quelquefois du bismuth. Il y a toujours des traces de nickel, et souvent même une quantité très-notable de ce métal. La nature de ces minérais se rapproche tellement de celle des

minérais de nickel, que les mêmes procédés sont presque toujours applicables aux uns et aux autres. Nous allons indiquer ici les procédés par lesquels on obtient d'abord le carbonate de cobalt contenant encore un peu de nickel. Nous indiquerons plus loin les méthodes qui permettent de séparer ce dernier métal; mais, dans les arts, cette séparation n'est jamais nécessaire.

1924. *Ancien procédé.* On réduit la mine de cobalt en poudre fine, on la place dans un matras et on la traite par l'acide nitrique bouillant, qui convertit l'arsenic en acide arsenique ou en acide arsénieux et qui forme des nitrates avec tous les métaux contenus dans le minérai. En ajoutant du carbonate de potasse à la dissolution, il se forme de l'arséniate de potasse, qui opère la décomposition des diverses nitrates dans l'ordre de la moindre solubilité des arséniates qui peuvent se former. L'arséniate de peroxide de fer se précipite le premier avec une couleur blanc jaunâtre.

L'arséniate de cobalt, étant le plus soluble de tous, reste le dernier. A sa couleur rose il est facile de le reconnaître et d'arrêter la précipitation au moment où il commence à se précipiter.

Pour que la séparation soit nette, il faut étendre la dissolution d'une assez grande quantité d'eau, ajouter lentement la solution de potasse et agiter vivement la liqueur à chaque addition.

Quand il ne reste que l'arséniate de cobalt dans la liqueur, on y verse un excès de potasse caustique, et on fait bouillir pendant une demi-heure. L'acide arsenique se combine à la potasse, et l'oxide de cobalt, mêlé d'un peu d'oxide de nickel, se sépare à l'état d'hydrate. On le jette sur un filtre et on le lave soigneusement à l'eau bouillante.

Presque toujours la préparation de l'oxide de cobalt a pour objet celle des couleurs bleues qui s'appliquent sur la porcelaine au grand feu où à la moufle. Dans ces cou-

leurs, quand il reste de l'acide arsenique, il se produit quelquefois au moment de la cuisson des pièces, une réduction qui donne naissance à des grains d'arséniure de cobalt, dont l'aspect métallique et la couleur sont faciles à reconnaître.

Pour éviter cet inconvénient, il suffirait de faire bouillir deux ou trois fois l'hydrate de cobalt avec de nouvelles doses de potasse caustique. Mais on est généralement persuadé que la présence de l'acide arsenique est nécessaire à la production d'un beau bleu. En conséquence, les fabricans de porcelaine sont dans l'usage de séparer l'arséniate de fer au moyen du carbonate de potasse et d'achever ensuite la précipitation au moyen de ce même carbonate. Ils obtiennent à la fois de l'arséniate et du carbonate de cobalt. Ils lavent le précipité à grande eau, et ils le calcinent ensuite pour expulser l'eau et l'acide carbonique. Il reste un mélange de peroxide de cobalt, d'arséniate de cobalt et d'une quantité d'oxide de nickel, qui varie avec la nature du minérai.

En admettant la nécessité de la présence de l'acide arsenique, il serait mieux toutefois de préparer d'un côté de l'oxide pur et de l'autre de l'arséniate pur aussi, afin d'en former des mélanges à proportions constantes, car la nature des précipités doit varier chaque fois qu'on traite de nouveaux minérais.

Pour économiser l'acide nitrique nécessaire à l'oxidation des métaux contenus dans le minérai, on a souvent recours au grillage. Pour cela, on porphyrise le minérai et on le grille pour chasser une partie du soufre et de l'arsenic qui se transforment en acides sulfureux et arsénieux. On chauffe à une température ménagée, en agitant pour empêcher la fusion, tant qu'il se dégage des vapeurs. On peut ensuite pousser la chaleur, parce que la fusion n'est plus à craindre. On projette de temps en temps, de la poussière de charbon qui fait encore dégager des vapeurs ar-

sénicales, parce qu'elle ramène à l'état d'acide arsénieux l'acide arsénique qui s'était produit. Après le grillage, on traite la substance par l'acide nitrique bouillant, qui dissout tous les métaux. La dissolution renferme donc de l'arsenic, du cuivre, du fer et du nickel. On la traite comme la précédente.

1925. *Procédé de Liebig*. On obtient par la méthode que cet habile chimiste a fait connaître, de l'oxide de cobalt bien exempt de fer et d'arsenic. Comme le procédé est d'ailleurs très-économique, il est probable qu'il sera bientôt substitué aux anciens dans toutes les fabriques.

On pulvérise le minérai de cobalt et on le torréfie avec beaucoup de soin. On en introduit ensuite une partie, par petites portions, dans un creuset ou dans un vase en fer, dans lequel on a préalablement fait fondre, à une douce chaleur, trois parties de sulfate acide de potasse. Ce mélange est d'abord assez fluide, mais il s'épaissit bientôt en pâte de consistance ferme. Parvenu à ce point, on augmente le feu jusqu'à ce que la masse soit en fusion parfaite et qu'on n'aperçoive plus de vapeurs blanches. On sort ensuite la masse fondue au moyen d'une cuiller en fer; on remplit de nouveau le creuset de sulfate acide de potasse, et l'on continue de cette manière, jusqu'à ce que le creuset soit hors d'état de servir.

La masse fondue contient du sulfate de cobalt, du sulfate de potasse neutre, et enfin de l'arséniate de peroxide de fer et très-peu d'arséniate de cobalt.

On réduit la masse en poudre, et on la fait bouillir avec de l'eau dans une chaudière en fonte, jusqu'à ce que la poudre ne soit plus rude ou grenue au toucher. On sépare le petit résidu blanc ou blanc jaunâtre par le filtre ou la décantation. On ajoute ensuite au liquide clair, qui est de couleur rose, une solution de potasse du commerce, et il se précipite du carbonate de cobalt. On lave celui-ci à plusieurs reprises par décantation ou sur un filtre avec de

l'eau bouillante, qui est employée ensuite à dissoudre de nouvelles portions de la masse fondue.

Le liquide filtré qui passe le premier est une solution saturée de sulfate de potasse ; on l'évapore à siccité dans une chaudière de fer, et on le réduit de nouveau en sulfate acide en le faisant fondre avec la moitié de son poids d'acide sulfurique ; on peut de cette manière toujours s'en resservir, à une petite perte près.

Cette méthode se fonde sur ce que le sulfate de cobalt n'est pas décomposé par une chaleur rouge et sur ce que les arséniates de fer et de cobalt sont insolubles dans tous les liquides neutres.

L'oxide de cobalt, obtenu de cette manière, ne contient point de nickel ; l'oxide de fer s'y trouve en quantité si petite, que l'infusion de noix de galle n'indique pas sa présence ; il pourrait contenir tout au plus de l'oxide de cuivre si le minérai de cobalt en renfermait ; mais il est facile de l'en séparer par l'hydrogène sulfuré.

Dans la solution de la masse fondue, l'hydrogène sulfuré produit quelquefois un précipité jaune brunâtre : on n'y découvre cependant aucune trace d'arsenic. Le précipité n'est autre chose que du sulfure d'antimoine, mêlé ordinairement de sulfure de bismuth.

Il est avantageux d'appliquer ici le principe de purification découvert par M. Berthier, et de mettre en présence de l'acide arsenique un excès suffisant de peroxide de fer. Il convient donc d'ajouter à la masse fondue du sulfate de fer calciné au rouge et 1/10 de nitre ; on n'obtient alors pour résidu que de l'arséniate de fer et point d'arséniate de cobalt. De cette manière, on est dispensé de traiter une seconde fois le résidu contenant du cobalt.

Pour parvenir à un résultat parfait, il faut complètement chasser par la chaleur rouge l'excès d'acide du sulfate acide de potasse.

Analyse des produits cobaltifères.

1926. On ne croit pas utile de donner ici les méthodes particulières par lesquelles il est possible de séparer le cobalt des corps déjà décrits; on se propose seulement de faire connaître les méthodes applicables à l'analyse de ses mines, et par conséquent celles qui permettent de l'isoler des métaux avec lesquels il se rencontre le plus communément.

Le cobalt se dose à l'état d'oxide ou de sulfate. Dans le premier cas, on sépare l'oxide par la potasse et on l'amène à l'état de peroxide par la calcination ou en le chauffant avec un peu d'acide nitrique. Le sulfate chauffé au rouge offre un bon moyen de dosage.

1927. Le fer et le cobalt sont faciles à séparer, lorsque le cobalt est à l'état de protoxide et que le fer est à celui de peroxide, et qu'ils sont l'un et l'autre en dissolution dans un acide. Le peroxide de fer étant une base faible, les carbonates alcalins ajoutés goutte à goutte, le précipitent le premier. Tassaert a fait connaître un moyen excellent que M. Berthier a généralisé depuis. Il précipite le tout par un carbonate et traite le précipité par l'acide acétique qui dissout les deux oxides; on rapproche jusqu'à siccité; l'acétate de fer est décomposé; son acide se volatilise, tandis que le peroxide de fer est mis en liberté. On reprend le résidu par l'eau bouillante qui dissout l'acétate de cobalt pur. On décompose ensuite celui-ci par la potasse.

Lorsque les deux substances sont à l'état de sulfate, on sépare le fer à l'état de peroxide en calcinant les sulfates à une chaleur modérée. Celui de fer se convertit en colcothar, et celui de cobalt résiste. On reprend la masse par l'eau qui ne dissout que le sulfate de cobalt.

1928. Le manganèse et le cobalt sont faciles à séparer, en

mettant à profit la formation du manganésiate de potasse. On calcine les deux métaux à l'état d'oxide avec un peu de potasse ou de nitre, et on lessive le résidu. Il se dissout du manganésiate de potasse et il reste de l'oxide de cobalt. On traite de la même manière cet oxide une seconde fois et alors il est tout-à-fait pur.

M. Berthier a fait sur ce sujet des remarques qui doivent trouver ici leur place. Quand on a une dissolution de ces deux métaux et qu'on précipite les deux oxides, il suffit de les calciner pour transformer le cobalt en peroxide et le manganèse en deutoxide; on reprend par l'acide nitrique qui ne dissout que le cobalt. Il y a dégagement d'oxigène, parce qu'il y a eu réduction du peroxide de ce métal en protoxide.

On peut encore traiter les deux métaux à l'état de carbonates par le chlore. Le cobalt est transformé en chlorure et le manganèse en peroxide qui est insoluble. Lorsqu'on a fait passer du chlore en excès, il se dissout un peu de manganèse, mais il se précipite par l'ébullition. On peut encore séparer le cobalt et le manganèse par voie sèche en fondant les deux oxides avec cinq ou six fois leur poids de verre terreux dans un creuset brasqué; le cobalt se réduit et le manganèse reste dans les scories.

1929. Le cuivre se sépare du cobalt en précipitant le cuivre par une lame de fer ou par l'hydrogène sulfuré.

1930. L'arsenic et le cobalt se séparent facilement et par des procédés très-variés. Au moyen de l'acide nitrique ou de l'eau régale, on transforme l'arsenic en acide arsenique et on précipite par un carbonate alcalin tout le cobalt à l'état d'arséniate quand l'arsenic domine; puis on sépare le reste de l'arsenic de la liqueur au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Si le cobalt domine, on peut ajouter une proportion connue d'acide arsénique. Pour analyser l'arséniate de cobalt lui-même, on le dissout par l'acide nitrique; on

ajoute à la liqueur du nitrate de plomb, on évapore à siccité et on reprend par l'eau. Le nitrate de cobalt se dissout, et il reste de l'arséniate de plomb pour résidu.

Si l'arsenic est combiné avec le cobalt à l'état d'acide arsénieux, on le fait bouillir dans l'eau régale pour le transformer en acide arsénique, et ensuite on le sépare, comme on vient de le dire.

On emploie souvent le procédé suivant qui est très-exact. Dans une dissolution nitrique qui contient de l'arséniate de cobalt, on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, en le transformant en sulfure. Mais comme on obtient à la fois du sulfure d'arsenic et un dépôt de soufre, il devient nécessaire de faire l'analyse de ce précipité, ce qui rend l'opération très-pénible.

On peut aussi traiter l'arséniure de cobalt au creuset par le nitrate de potasse. Il se forme de l'arséniate de potasse, et en traitant par l'eau, il ne reste que de l'oxide de cobalt.

De tous les moyens de séparation, le meilleur consiste à décomposer l'arséniure par le chlore gazeux et sec. Pour cela, on introduit l'arséniure dans un tube, puis on fait arriver lentement du chlore gazeux bien sec dans ce tube. On chauffe doucement à l'aide d'une petite lampe à alcool. L'excès de chlore entraîne les chlorures qui se forment; on adapte au tube une allonge et un récipent. Le chlorure d'arsenic étant plus volatil que le chlorure de cobalt, passe dans le récipient, tandis que celui de cobalt reste dans le tube ou se rend en petite quantité dans l'allonge. L'opération se termine en balayant l'appareil par un courant d'acide carbonique, comme dans l'analyse des mines de nickel par le chlore.

1931. Le cobalt et le nickel se rencontrent toujours ensemble; il est très-important de connaître tous les moyens qui permettent de les séparer. Voici quelques résultats ob-

tenus par M. Berthier à ce sujet; ils peuvent s'appliquer dans beaucoup d'occasions.

Quand on fait passer un courant de chlore au travers d'une liqueur tenant en suspension des hydrates de cobalt et de nickel, il se forme du chlorure de nickel et du peroxide de cobalt; le premier reste en dissolution et le second se dépose sous forme d'une poudre noire. L'effet produit serait net si l'on avait deux atomes de cobalt pour un de nickel dans le mélange. Quand il y a excès de cobalt, il se forme du peroxide de cobalt très-pur; mais la dissolution renferme du chlorure de cobalt. Quand il y a excès de nickel, il se produit une dissolution de nickel très-pure; mais le dépôt contient du peroxide de nickel.

Le peroxide de nickel peut décomposer les sels neutres de cobalt à l'aide de l'ébullition. Le cobalt se dépose à l'état de peroxide, et le nickel passe à l'état de protoxide et se dissout.

Le peroxide de nickel se dissout plus facilement que celui de cobalt dans l'acide hydrochlorique; d'où il suit que si l'on traite un tel mélange par des quantités d'acide graduées, on peut séparer les deux métaux. Si cette séparation offre quelque difficulté, au moins est-il aisé d'extraire des matières pures. En effet, par une quantité d'acide moindre que celle qu'il faudrait pour dissoudre le nickel, on aura du chlorure de nickel pur. Un nouveau traitement avec une dose un peu trop forte donnera une dissolution mêlée et du peroxide de cobalt pur pour résidu.

Quand on a un mélange de beaucoup de cobalt et d'un peu de nickel, on peut appliquer avec beaucoup d'avantage la méthode de purification découverte par M. Laugier. On dissout ces deux corps dans un acide et on les précipite au moyen d'un carbonate alcalin. Les carbonates de cobalt et de nickel qui se précipitent étant bien lavés, on les arrose avec une dissolution d'acide oxalique, de manière que celui-ci soit en excès. On obtient ainsi deux oxalates

insolubles sur lesquels on verse de l'ammoniaque, étendu d'eau, jusqu'à complète dissolution. On met la liqueur dans une capsule et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. A mesure que l'ammoniaque se dégage, l'oxalate de nickel se dépose en poudre verte entraînant un peu d'oxalate de cobalt. La liqueur devient d'un rose pur et retient l'oxalate de cobalt seul. On décante la liqueur claire, et si au bout d'un jour elle n'a pas abandonné d'oxalate de nickel, on peut l'évaporer à sec. Elle fournira un sel de cobalt bien pur.

Quand on a, au contraire, un mélange de beaucoup de nickel et d'un peu de cobalt, il vaut mieux faire usage de la méthode imaginée par Philips. On suppose les deux corps à l'état de sel et en dissolution dans l'eau. On y ajoute de l'ammoniaqne en excès suffisant pour redissoudre le précipité formé d'abord. On étend le tout de beaucoup d'eau récemment bouillie et on introduit la liqueur dans un flacon à l'émeril. On y ajoute de la potasse caustique, tant qu'il se forme un précipité vert pomme et que la liqueur conserve une teinte bleue. Par le repos, l'hydrate de nickel se dépose; il reste une liqueur limpide d'un rouge plus ou moins foncé. On décante celle-ci, on jette le dépot sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. Tout le nickel se trouve dans le précipité, tout le cobalt dans la dissolution.

C'est ce procédé qui convient le mieux dans les analyses. Il réussit toujours quand on se met à l'abri du contact de l'air. Dans le cas contraire, il se formerait du peroxide de cobalt insoluble qui accompagnerait l'hydrate de nickel. Pour s'assurer que ce dernier n'en contient pas, il faut le dissoudre dans un acide faible. Le peroxide de cobalt se sépare en poudre noire. Il faut filtrer rapidement, car elle passerait bientôt à l'état de sel de protoxide, en perdant de l'oxigène.

CHAPITRE VIII.

CÉRIUM. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1932. Le cérium a été découvert en 1804, par Hisinger et Berzélius, dans un minerai confondu jusqu'alors avec le wolfram et auquel la présence de ce nouveau métal a fait donner le nom de *Cérite*.

Le cérium est très-difficile à obtenir pur à l'état métallique par les moyens ordinaires; l'oxide est en effet très-difficile à réduire par le charbon. Par la cémentation, on obtient un culot d'oxide fondu enveloppé d'une faible croûte de métal ou plutôt de carbure métallique. Pour ramener tout l'oxide à l'état de métal, il faut mêler l'oxide avec le charbon. On obtient alors une substance pulvérulente, noire; quelquefois, on l'obtient en masse agglutinée, composée de particules aciculaires, ayant un faible éclat métallique blanc grisâtre. La substance ainsi obtenue paraît être le carbure de cérium. Dans cet état, il est attaquable par les acides; l'acide hydrochlorique le dissout en dégageant de l'hydrogène; l'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent à froid.

Cette substance sera plus particulièrement examinée plus loin comme carbure de cérium.

Vauquelin a essayé d'obtenir le cérium métallique en décomposant à une très-haute température le tartrate de cérium au moyen du charbon ou de l'huile. Il a toujours éprouvé une grande perte, qu'il attribue à la volatilité du métal. Il n'a obtenu que de forts petits globules métalliques. La volatilité du cérium ne s'est manifestée ni dans les expériences de M. Laugier, ni dans celles de Mosander.

1933. L'action du charbon, celle du potassium et même celle de la pôle étant impuissantes pour opérer la réduction nette de l'oxide de cérium, M. Mosander a eu recours au procédé qu'on emploie pour la réduction des métaux terreux, et il a réussi à se procurer du cérium très-divisé, mais encore impur.

On prépare du chlorure de cérium dans un tube de verre, comme il sera dit plus bas; puis on met ce tube en communication avec un appareil qui fournit du gaz hydrogène sec. Quand le tube est plein de ce gaz, on porte un morceau de potassium immédiatement derrière le chlorure, et on le fait fondre, afin que le pétrole qui le mouille soit emporté par l'hydrogène. On chauffe le chlorure, d'abord tout près du potassium, jusqu'à une faible incandescence, et ensuite, avec une seconde lampe à alcool, on chauffe aussi le potassium, afin de faire passer celui-ci en vapeur avec le gaz hydrogène sur le chlorure. La décomposition a lieu avec une légère ignition et quelquefois avec une détonation faible; la matière qui reste dans le tube est brune, dure et agglomérée, on la lave rapidement avec de l'alcool à 85°, pour enlever le chlorure de potassium; on comprime le résidu dans du papier Joseph, et on le fait sécher dans le vide.

1934. Le cérium ainsi obtenu contient toujours une certaine quantité d'oxide, et quelquefois du chlorure basique de cérium; il se présente sous forme d'une poudre dont la couleur varie du chocolat foncé jusqu'au rouge rose, et qui, sous le frottement, prend un éclat grisâtre. Cette poudre ne conduit pas l'électricité; elle répand continuellement l'odeur de l'hydrogène au contact de l'air, et sa couleur pâlit peu à peu. Elle s'enflamme par le grillage long-temps avant l'incandescence; elle détonne avec le nitre et avec le chlorate de potasse; elle décompose promptement l'eau, même à la température de zéro, et elle produit dans l'eau bouillante une vive effervescence, due à

un dégagement d'hydrogène. Dans les acides, elle donne aussi du gaz hydrogène; elle en donne même avec l'alcool à 0,85, mais lentement et en petite quantité. Le cérium métallique s'enflamme dans la vapeur de soufre et dans le chlore gazeux; mais il n'éprouve aucune action de la vapeur du phosphore.

Si ces propriétés appartiennent réellement au cérium, ce métal devrait au moins être placé dans la seconde section. Mais il reste encore quelque incertitude à cet égard et rien ne prouve que la matière obtenue fût bien exempte de potassium.

Protoxide de cérium.

1935. A l'état d'hydrate, il est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau; il est quelquefois gélatineux et translucide. Cet hydrate perd facilement son eau par calcination, mais il en décompose au moins une partie, et forme ainsi du peroxide qui reste uni au protoxide non altéré. L'hydrate humide, exposé à l'air, s'altère promptement en absorbant de l'acide carbonique et de l'oxigène; il se forme alors du carbonate de protoxide et de l'hydrate de peroxide.

Le protoxide de cérium est formé de

1 at. cérium	547,7	85,18
1 at. oxigène	100,0	14,82
	674,7	100,00

Cet oxide ne peut former de sels neutres. Il ne se combine pas avec les alcalis.

On obtient l'hydrate de protoxide de cérium, en décomposant un sel de protoxide par un alcali en excès. En le calcinant à l'abri du contact de l'air, on n'obtient pas le protoxide pur, mais bien un composé ou un mélange de protoxide et de peroxide. On ne réussit pas mieux quand on essaye de calciner le carbonate de cérium. En sorte que le protoxide sec est encore inconnu.

Peroxide de cérium.

1936. Il est rouge briqueté. Il ressemble à un mélange d'oxide de fer et d'alumine. Il paraît fixe, infusible et indécomposable par la chaleur. Il se combine avec les acides et forme des sels qui ont toujours une réaction acide, quand ils sont solubles. L'acide hydrochlorique le transforme en protochlorure avec dégagement de chlore. Il est facilement ramené à l'état de protoxide par le charbon et les corps avides d'oxigène. Le peroxide de cérium s'obtient par la calcination du nitrate de peroxide ou par la décomposition du carbonate de protoxide par la chaleur et avec le contact de l'air.

Les oxides de cérium présentent un caractère remarquable au chalumeau. Ils se dissolvent dans le borax ou le phosphate de soude ammoniacal. Chauffés à la flamme intérieure, ceux-ci donnent un verre incolore; et à la flamme extérieure, ils donnent un verre rouge qui devient jaune fauve par le refroidissement.

Le peroxide de cérium peut former un hydrate jaune clair, qui passe au jaune foncé par la dessication et qui se décompose aisément au feu. On l'obtient en traitant un sel soluble de peroxide, au moyen d'un excès de potasse ou de soude.

Le peroxide de cérium contient

2 at. cérium	1149,4	79,3
3 at. oxigène	300,0	20,7
	1449,4	100,0

La potasse et la soude non plus que l'ammoniaque ne dissolvent pas le peroxide de cérium, mais les carbonates alcalins en prennent une petite quantité et se colorent en jaune.

Oxide salin de cérium.

1937. C'est la poudre jaune qui se forme, quand on chauffe l'oxalate de cérium à une très-haute température en vase clos. L'hydrate et le carbonate de protoxide fournissent le même produit par la distillation; enfin le peroxide passe au même état, quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

Cet oxide n'a pas été analysé. Il se dissout dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de chlore.

Chlorure de cérium.

1938. Pour préparer le chlorure de cérium, on introduit dans un tube de verre une masse de sulfure sur laquelle on fait arriver un courant de chlore sec. On chauffe à la lampe, et la décomposition a promptement lieu. Le chlorure de soufre qui se forme est entraîné en vapeur par le chlore. Le chlorure de cérium qui reste dans le tube est sous forme d'une masse blanche, poreuse et agglomérée. Il est fusible à la chaleur rouge, comme le chlorure de manganèse.

Lorsqu'on dissout le chlorure de cérium dans l'eau, et qu'on évapore la solution jusqu'à sec à une douce chaleur, le résidu retient une certaine quantité d'eau en combinaison; si l'on chauffe assez fortement pour en dégager cette eau, le chlorure est en partie décomposé, et se transforme en oxichlorure insoluble. Il se dégage de l'acide hydrochlorique.

Le chlorure de cérium doit contenir

1 at. cérium	574,7	56,6
2 at. chlore	442,6	43,4
	1017,3	100,0

On se procure ordinairement le chlorure de cérium, en

traitant le peroxide par l'acide hydrochlorique. Il y a dégagement de chlore et formation de protochlorure. Quand la liqueur a long-temps bouilli, elle est peu colorée. Par l'évaporation, elle fournit une liqueur syrupeuse qui cristallise confusément dans la plupart des cas, mais qui fournit quelquefois des prismes à quatre pans. C'est le chlorure hydraté.

Celui-ci est déliquescent. Il se dissout dans son propre poids d'eau à la température ordinaire ; la dissolution est rosée. Il se dissout dans trois ou quatre parties d'alcool. Celui-ci n'offre en brûlant aucune teinte particulière, à moins qu'on n'agite vivement, car alors la flamme présente çà et là des points rouges ou pourprés.

On ne connaît pas de chlorure de cérium correspondant au peroxide.

Brômure de cérium.

1939. L'oxide de cérium se dissout dans l'acide hydrobrômique, et forme un liquide incolore qui évaporé à siccité, laisse dégager de l'acide hydrobrômique, se ramollit ensuite en consistance visqueuse et se dessèche de nouveau. Soumis alors à la chaleur rouge, pendant une demi-heure environ, il se dégage un peu de brôme et il reste un oxi-brômure insoluble dans l'eau.

Le brômure de cérium est incristallisable et très-déliquescent.

Fluorure de cérium.

1940. On trouve dans la nature du perfluorure de cérium pur. On y rencontre un composé de trois atomes de peroxide de cérium et de deux atomes de perfluorure de cérium. On connaît un composé naturel de fluorure de cérium et de fluorure d'yttrium. Enfin on désigne sous le nom d'*yttrocérite*, un fluorure triple de cérium, de calcium et d'yttrium.

Fluorure de cérium. Il se rencontre à Finbo avec l'orthite. Il se présente en prismes hexaèdres réguliers. C'est le fluorure correspondant au peroxide.

Yttro-cérite. L'yttro-cérite se trouve en Suède, à Finbo. Voici sa composition :

Fluorure de cérium.	22
Fluorure d'yttrium.	11
Fluorure de calcium	67
	100

L'yttro-cérite est attaqué par les acides sulfurique et hydrochlorique ; pour l'analyser, on le traite par l'acide sulfurique et on dose l'acide hydro-fluorique par différence ; on rapproche la liqueur, et le sulfate de chaux se dépose. L'yttria et le cérium se séparent ensuite par le procédé indiqué plus loin.

L'yttro-cérite contient sans doute du fluorure de calcium mélangé. Ce minéral n'est pas cristallisé. On le rencontre en masses opaques dont la couleur varie du gris au violet. Sa cassure est lamelleuse et sa densité de 3,447. Il blanchit au chalumeau, mais ne fond pas.

Oxifluorure de cérium. C'est encore à Finbo que l'on a trouvé cette espèce. Le peroxide et le perfluorure y sont combinés dans le rapport de trois atomes à deux atomes.

Sulfure de cérium.

1941. Il existe un sulfure de cérium que l'on obtient en faisant passer du sulfure de carbone sur de l'oxide chauffé au rouge. On peut encore l'obtenir en chauffant l'oxide avec un mélange de soufre et de carbonate de soude. On prend deux parties d'oxide, deux de carbonate de soude, une et demi de soufre, et on place le tout dans un creuset

brasqué. On lave la masse, et on a le sulfure de cérium pur. Ce sulfure est rouge cinabre, quand il est préparé au moyen du sulfure de carbone. Lorsqu'on l'obtient par le foie de soufre, il se présente en petits cristaux ou écailles transparentes, d'un vert jaunâtre assez semblables à l'or musif. Sa composition est néanmoins toujours la même.

Avant la chaleur rouge, il s'enflamme et dégage du gaz sulfureux en passant à l'état de sous-sulfate. Il est attaqué par l'acide nitrique; il se dépose du soufre. Il est attaqué par l'acide hydrochlorique à froid, et en général par tous les acides non oxigénans, même les plus faibles; il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cérium n'est décomposé ni par le potassium, ni par l'iode, ni par le phosphore, mais le chlore l'attaque facilement. La potasse l'attaque et laisse un oxisulfure en poudre verte. Le sulfure de cérium doit contenir

1 at. cérium	574,7	74
1 at. soufre	201,1	26
	775,8	100

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les dissolutions de cérium. Les sulfures solubles les décomposent et forment avec le chlorure un précipité blanc qui est du sulfure hydraté. Les mêmes réactifs donnent un précipité vert foncé dans les dissolutions de peroxide. C'est sans doute un sesqui-sulfure hydraté.

Séléniure de cérium.

1942. On obtient le séléniure de cérium, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du séléniate de protoxide, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il est pulvérulent, d'un rouge brun, d'une odeur désagréable. Par le grillage, il laisse dégager de l'acide sélénieux, et se transforme en sélénite basique, blanc et pulvérulent. L'eau

ne l'altère pas, mais tous les acides le dissolvent facilement, avec dégagement d'hydrogène sélénié.

Phosphure de cérium.

1943. Quand on chauffe au blanc du peroxide de cérium dans un tube de porcelaine, et qu'on fait passer à travers un courant de gaz hydrogène phosphoré, on obtient une poudre grisâtre, qui se compose de phosphure et de phosphate de cérium; les acides forts en séparent le phosphate sans attaquer le phosphure. Celui-ci est sous forme d'une poudre noire, qui, par le grillage, passe peu à peu au blanc, en se changeant en phosphate.

On ne peut pas se procurer le phosphure de cérium ni en traitant l'oxide de cérium par le phosphore, ni en chauffant le phosphate de cérium dans un creuset brasqué; ce qui tend encore à rapprocher le cérium des métaux terreux.

Carbure de cérium.

1944. L'oxalate de cérium, chauffé en vase clos, à une chaleur modérée, se change en un mélange pulvérulent de peroxide et de carbure de cérium; en traitant ce mélange par l'acide hydrochlorique, le peroxide se dissout avec dégagement de chlore, et il reste du carbure de cérium pur. Ce carbure est d'un brun noir, pesant, et inattaquable par les acides. Chauffé à l'air, il brûle promptement, et se transforme en peroxide sans augmenter ni diminuer de poids. L'oxalate, chauffé très-fortement en vases clos, donne une poudre d'un jaune de soufre, qui paraît être un composé de protoxide et de deutoxide.

M. Laugier a obtenu de même un carbure de cérium, en chauffant dans une cornue l'oxide mis en pâte avec de l'huile. Ce carbure était noir, brillant dans beaucoup de points, et pesait autant que l'oxide employé.

C'est donc un quadri-carbure de cérium de même que

le précédent. Celui que M. Laugier a obtenu possède la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air, comme un pyrophore. Il se transforme en gaz carbonique et en oxide rouge de cérium.

Sels de cérium.

1945. Il y a des sels de protoxide et de deutoxide de cérium.

Les sels de protoxide sont incolores ; leur saveur est franche et sucrée ; ils sont toujours acides aux papiers réactifs. La plupart sont solubles dans l'eau et quelquefois dans l'alcool. Ils ne sont pas troublés par l'hydrogène sulfuré ; les monosulfures alcalins y forment un précipité gélatineux blanc. Le cyanure jaune de potassium et de fer y forme aussi un précipité blanc laiteux, soluble dans les acides. Les alcalis y forment un précipité blanc insoluble dans un excès d'alcali. La noix de galle ne les précipite pas.

Les carbonates alcalins en précipitent un carbonate micacé. Les dissolutions de cérium précipitent encore par le sulfate, le tartrate et l'oxalate de potasse. Il se forme avec le sulfate de potasse un sulfate double qui est blanc.

Les sels de deutoxide de cérium ne diffèrent des précédens que par la couleur, qui est ordinairement rouge jaunâtre. Concentrés, ils sont précipités par le sulfate de potasse. Il se produit un sulfate double qui est jaune.

En général, les sels de protoxide de cérium présentent de l'analogie avec les sels de protoxide de manganèse ou de fer. Les sels de peroxide ont aussi de l'analogie avec ceux de peroxide de fer ou de tritoxide de manganèse.

Aucun métal ne précipite le cérium de ses dissolutions. Le zinc, le fer sont sans action. Quand on décompose ces sels par la pile, l'acide et la base se séparent, mais le métal n'est pas réduit.

Sulfate de protoxide de cérium.

1946. Il est soluble ; il faut une chaleur assez forte pour le décomposer. Par l'évaporation, il fournit des cristaux blancs qui se redissolvent aisément dans l'eau sans la colorer, ou qui du moins ne lui communiquent qu'une faible teinte rose. Cette dissolution possède une saveur sucrée.

Ce sulfate s'obtient en dissolvant le carbonate de cérium dans l'acide sulfurique affaibli. Il est formé de

1 at. protoxide	674,7	57,38
1 at. acide sulfurique	501,1	42,62
	1175,8	100,00

Les alcalis ne lui font éprouver qu'une décomposition incomplète. Il se forme des sulfates doubles, parmi lesquels il faut remarquer celui de potasse.

Le sulfate double de cérium et de potasse est insoluble dans l'eau saturée de sulfate de potasse ; mais il est soluble dans l'eau bouillante. Il est blanc, fusible et facile à décomposer par le charbon, qui le convertit en sulfure de cérium et en sulfure de potassium. L'acide nitrique le convertit en bisulfate de potasse et en nitrate de cérium. Pour en séparer l'oxide de cérium, il est nécessaire de le fondre avec trois fois son poids de carbonate de potasse. Il en résulte du sulfate de potasse et de l'oxide de cérium que l'on sépare par l'eau.

Sulfate de peroxide de cérium.

1947. Ce sel n'est pas stable. En dissolution, il présente une couleur orange. Cristallisé, il est en prismes couleur d'or. Ces cristaux se transforment peu à peu en un mélange de sulfate acide de protoxide et de sous-sulfate de peroxide.

L'acide sulfurique s'unit aisément au peroxide de cérium. Une partie d'acide, une d'oxide et quatre d'eau étant légèrement chauffées, on obtient une poudre cristalline

brillante qui paraît être un sous-sulfate. En ajoutant de l'acide et chauffant long-temps, tout se dissout. Il en résulte une liqueur orangée qui fournit par l'évaporation des cristaux orangés et des cristaux jaunes. Il paraît que par l'ébullition, le sulfate de peroxide est ramené à l'état de sulfate de protoxide, au moins en partie. Par une évaporation brusque, on n'obtient qu'un sulfate en poudre jaune.

Le sulfate de peroxide de cérium a une saveur acide et sucrée. Les alcalis agissent sur ce sel comme sur le sulfate de protoxide et n'opèrent qu'une décomposition incomplète. Il se forme des sels doubles avec les sulfates alcalins produits. Ce sulfate peut se combiner avec le sulfate de potasse, et forme un sel presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante. Une solution saturée de sulfate de potasse ne le dissout pas. Ce sel double est de couleur orange.

Les sulfates doubles de cérium et de potasse servent à caractériser ce métal, et le distinguent en particulier de l'yttrium avec lequel il a tant de caractères communs.

Sélénite de deutoxide de cérium.

1948. Le sel neutre et le bisélénite ressemblent exactement à ceux d'oxide d'urane.

Sélénite de protoxide de cérium.

C'est une poudre blanche, insoluble, mais qui se dissout dans l'acide sélénique et forme un bisélénite soluble. C'est là une des propriétés peu nombreuses, par lesquelles le protoxide de cérium diffère de l'yttria.

Nitrate de protoxide de cérium.

1949. Il est très-soluble même dans l'alcool; il est transformé par la chaleur en peroxide et en acide nitreux.

Quand on le chauffe, il se fond d'abord et se boursoufle ensuite, à cause du dégagement de l'acide nitreux.

On obtient ce sel en dissolvant le carbonate dans l'acide nitrique. Il ne cristallise pas facilement. Sa saveur est piquante d'abord et ensuite très-sucrée. Ses dissolutions sont incolores.

Nitrate de peroxide de cérium.

Le peroxide de cérium se dissout difficilement dans l'acide nitrique à froid. Mais à l'aide de la chaleur on obtient une liqueur jaunâtre qui ne cristallise pas, quand elle est bien saturée. Avec un excès d'acide, on obtient par l'évaporation des cristaux blancs lamelleux et déliquescens. Par la dessication, ils prennent une couleur jaune. Leur dissolution se décompose, avec le temps, en un sous-sel jaune qui se dépose en poudre et en un sel acide qui reste dissous. L'addition d'une petite quantité de nitrate de fer communique une couleur rouge de sang aux dissolutions de nitrate de peroxide de cérium.

Ce nitrate est soluble dans l'alcool. Il se décompose aisément au feu.

Phosphate de cérium.

1950. L'acide phosphorique et les phosphates solubles forment un précipité blanc dans les dissolutions de chlorure de cérium; c'est le phosphate de protoxide. Les acides nitrique et hydrochlorique le dissolvent, mais l'acide phosphorique ne le dissout pas.

Arséniate de cérium.

1951. L'arséniate neutre de cérium est insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans les acides et même dans l'acide arsénique. Cet acide ne précipite pas les dissolutions de chlorure de cérium. On est donc obligé d'avoir recours aux doubles décompositions.

L'arséniate acide de cérium ne cristallise pas, mais se prend en masse gélatineuse, incolore.

Carbonate de protoxide.

1952. Le carbonate de protoxide est en écailles nacrées blanches; il se décompose par la chaleur et par l'action des acides; on l'obtient en décomposant un sel de protoxide par un carbonate alcalin, ou en faisant passer de l'acide carbonique dans de l'eau tenant de l'hydrate de protoxide en suspension. Le premier procédé est bien préférable. Comme la réaction est accompagnée d'un dégagement notable d'acide carbonique, il est évident que ce carbonate est plus ou moins basique.

Par la calcination, il laisse un oxide salin et dégage un mélange d'oxide de carbone et d'acide carbonique.

Silicates de cérium.

1953. La nature présente diverses variétés de ces silicates, savoir le silicate simple, le silicate ferrugineux et divers silicates contenant de l'yttria.

Cérite. C'est le moins rare des minérais de cérium. Il était confondu autrefois avec les minérais de tungstène; son analyse conduisit à la découverte du cérium. Le cérite se trouve à Ryddarhyttan. Sa couleur varie du rouge au brun. C'est un minéral amorphe, opaque, dont la densité est de 4,66. Voici sa composition :

Protoxide de cérium.	68,6
Peroxide de fer.	2,0
Chaux.	1,2
Eau.	9,7
Silice.	18,0
	99,5

Le cérite renferme des traces d'yttria et de manganèse.

Ce minéral est essentiellement composé de silicate de protoxide de cérium hydraté qui renferme

1 at.	protoxide	674,7
1 at.	Silice	192,0
2 at.	eau	112,5
		979,2

C'est toujours du cérite que l'on retire les combinaisons du cérium. Ce minéral est facilement attaqué par les acides forts, comme l'acide nitrique et l'eau régale. Ces acides dissolvent le protoxide de cérium.

Allanite. C'est un minéral noir brun, amorphe, mat, facile à pulvériser et d'une densité de 3,5 à 4,0. Au chalumeau, il se boursouffle et fond imparfaitement en une scorie noire.

L'allanite est attaquable par les acides; ce n'est peut-être qu'un mélange d'amphibole et de cérite. Voici sa composition :

Protoxide de cérium	9,2
Peroxide de fer	4,1
Chaux	25,4
Silice	31,5
Eau	26,4
	96,6

Gadolinite. C'est un minéral noir, fragile, à cassure conchoïde, d'une densité égale à 4,05. Il est opaque et assez dur pour rayer le quartz.

Le gadolinite est attaqué par les acides forts. Au chalumeau, il ne se fond pas sans addition, mais quand on le rend incandescent, sa couleur noire passe au gris.

Voici la composition des gadolinites d'Ytterby d'après M. Berzélius.

Protoxide de cerium.	16,69
Yttria.	45,00
Oxide de fer.	10,26
Silice..	25,80
Perte par calcin.	0,60
	98,35

C'est un composé de quatre atomes de silicate neutr d'yttria, d'un atome de silicate de protoxide de fer basique et d'un atome de silicate de protoxide de cérium bibasique.

Les gadolinites sont toujours noirs, brillans et attaquables par les acides. Mais dans ceux qui se rencontrent à Kararfvet, on trouve des silicates de chaux, de manganèse et de glucine outre ceux d'yttria, de fer et de cérium.

Orthite. C'est un minéral qui se trouve à Finbo. Il ressemble beaucoup au gadolinite, mais il est fusible au chalumeau. Il contient :

Silice.	32,0
Alumine	14,8
Chaux.	7,8
Yttria.	3,4
Protoxide de manganèse. .	3,4
Protoxide de fer.	12,4
Protoxide de cérium. . . .	19,5
Eau.	5,4
	98,7

Pyrorthite. M. Berzélius a donné ce nom à une variété d'orthite qui se trouve à Kararfvet. Elle contient 25 pour cent de charbon et prend feu au chalumeau.

Traitement des minérais de cérium.

1954. On a toujours en vue dans ce traitement la pré-

paration du peroxide ou du carbonate de protoxide. Au moyen de ces deux corps on peut se procurer le sulfure; avec celui-ci on prépare le chlorure, et enfin ce dernier fournit le cérium métallique. D'ailleurs le peroxide et le carbonate de protoxide étant donnés, on peut se procurer tous les sels de cérium.

Le cérite étant le minérai le plus commun parmi ceux qui renferment le cérium, c'est toujours de là qu'on l'extrait. Voici la méthode la plus simple.

M. Laugier réduit le cérite en poudre et le traite par l'acide nitrique ou par l'eau régale, à la chaleur de l'ébullition. L'acide nitrique se colore en rose, l'eau régale prend une teinte jaune. On réitère le traitement tant que ces acides continuent à se colorer. Le résidu est formé de silice presque pure. La liqueur évaporée à sec laisse une masse rougeâtre qui se dissout dans l'eau froide, à l'exception de quelques traces de silice. Cette solution aqueuse, mêlée d'un excès d'ammoniaque, fournit un précipité rouge de brique contenant beaucoup d'oxide de cérium et un peu d'oxide de fer. On le lave bien et on le met, encore humide, en digestion avec une solution d'acide oxalique. Il se forme de l'oxalate de cérium insoluble en poudre blanc rosé, et de l'oxalate de fer qui se dissout. On jette sur un filtre et on lave. Calciné à l'air, l'oxalate de cérium se convertit en peroxide de cérium tout-à-fait pur.

Analyse des matières cérifères.

1955. Le cérium se sépare en général assez facilement des autres oxides métalliques. On le dose à l'état de peroxide. Voici, comme exemple, l'analyse du cérite.

Ce minéral se trouve en masse mêlé de galène, de cuivre pyriteux, de pyrite de fer et de carbonates de chaux et de magnésie. Comme il n'est pas attaquable par l'acide acétique, en le traitant par cet acide, on dissout la chaux et

la magnésie ; il ne reste alors que le cérite et les autres minérais métalliques. On attaque le résidu par l'eau régale, et on fait bouillir tant qu'il se dissout quelque chose. On décante la dissolution acide, on évapore, et on reprend le résidu par l'eau. Il reste de la silice en gelée. Elle peut contenir du chlorure de plomb, que l'on sépare en la traitant par l'acide hydrochlorique bouillant qui dissout le chlorure de plomb. La première liqueur acide renferme le cuivre, le fer, le cérium et l'acide sulfurique. On précipite cet acide par un sel de baryte ; on précipite ensuite les trois oxides, et on en sépare celui de cuivre par l'ammoniaque. On redissout alors les oxides de fer et de cérium ; le carbonate d'ammoniaque versé goutte à goutte, précipite d'abord le peroxide de fer et ensuite le carbonate de cérium.

En général la séparation du cérium dans une analyse oblige rarement à chercher des méthodes particulières. Ce n'est qu'antant que l'on aurait à la fois du cérium et de l'yttria qu'il faudrait avoir recours à un moyen spécial. Comme ces deux corps se rencontrent souvent ensemble, il faut toujours les essayer l'un et l'autre sous ce point de vue.

Les deux oxides étant dissous dans l'eau régale, on rapproche la dissolution pour chasser l'excès d'acide, et on redissout le résidu dans 100 à 150 fois son poids d'eau ; on ajoute à la dissolution un morceau de sulfate de potasse neutre suffisant pour la saturer, et on le maintient à la surface du liquide pour qu'il se dissolve plus aisément. On abandonne la liqueur à elle-même et il s'y forme un précipité de sulfate double de peroxide de cérium et de potasse. On lave ce précipité avec une dissolution saturée de sulfate de potasse. On ne peut le doser dans cet état ; on le fond avec trois fois son poids de carbonate de potasse, on lessive le résidu et l'on obtient du peroxide de cérium pur. Quand à l'yttria, elle est restée dans la liqueur avec le sulfate de potasse et un peu de cérium. On précipite

l'yttria et on la calcine. La couleur reste blanche si elle ne renferme pas d'oxide de cérium. Si elle est jaune, on doit traiter l'yttria par le carbonate d'ammoniaque qui ne dissout que celle-ci.

Le fer se sépare du cérium assez facilement lorsqu'il est au maximum d'oxidation; il se précipite par un carbonate alcalin avant le cérium. On peut aussi précipiter les deux oxides et les dissoudre dans l'acide acétique. On évapore la dissolution à sec et on la traite ensuite par l'eau; l'acétate de cérium se dissout seul, celui de fer ayant été décomposé par l'évaporation. On peut encore, après avoir précipité les deux oxides par l'ammoniaque, traiter la masse par l'acide oxalique, qui ne dissout que le fer. Enfin, la séparation peut s'opérer par la voie sèche, en fondant les deux oxides au creuset brasqué avec un silicate; le fer donne un culot de fonte et le cérium passe dans la scorie.

Le cérium et le manganèse peuvent se séparer au moyen du sulfate de potasse, comme dans le cas de l'yttria. Mais le meilleur moyen consiste à traiter la masse au rouge par la potasse ou le nitre. Il se forme du manganésiate de potasse que l'on enlève par l'eau. Il reste du peroxide de cérium. Ce procédé est très-bon quand il y a peu de manganèse. Quand il y en a beaucoup, on a recours au chlore qui transforme le cérium en chlorure soluble et le manganèse en peroxide insoluble. On délaye les oxides hydratés dans l'eau et on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès sensible dans la liqueur.

CHAPITRE IX.

TUNGSTÈNE. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1956. L'acide tungstique fut découvert par Scheèle, en 1780, dans le minéral appelé depuis *scheelin calcaire*, qui n'est autre chose que du *tungstate de chaux*. Peu de temps après, MM. D'Elhuyart démontrèrent la présence de l'acide tungstique dans le wolfram, où il est uni aux oxides de fer et de manganèse. Ils parvinrent en outre à retirer de l'acide tungstique un métal nouveau qui reçut le nom de tungstène. Il a la plus grande analogie avec le molybdène.

Il est gris, spongieux ou grenu; sans éclat quand il n'a pas été bruni, il devient brillant par le frottement. Il est presque infusible. Sa densité, qui est égale à 17,6, en fait un métal fort remarquable en ce qu'elle le rapproche des métaux nobles, comme l'or et le platine. Il est plus dur que le molybdène.

Il passe facilement à l'état d'oxide par le grillage, et ensuite à l'état d'acide. Il ne décompose pas l'eau, et ce liquide ne l'altère que par l'oxigène qu'il dissout. L'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique concentrés ne l'attaquent pas. L'acide nitrique et l'eau régale le transforment en acide tungstique. Les alcalis, sous l'influence de l'air et d'une chaleur rouge, le font passer à l'état d'acide et donnent des tungstates. Le nitrate de potasse produit le même effet.

Le soufre ne se combine pas directement avec lui. Il s'allie avec tous les métaux, les durcit, et se comporte comme le molybdène avec eux. Il n'altère pas beaucoup la couleur des métaux. Il peut donner des alliages ductiles avec le fer, le cuivre, l'étain.

Le tungstène s'obtient facilement au creuset brasqué au moyen de l'acide tungstique. Mais autant la réduction est facile, autant il est peu aisé de fondre le métal réduit. On n'a dans la plupart des cas qu'une masse spongieuse très-dure, très-aigre et à peine attaquable par les meilleures limes. La présence d'un carbonate alcalin rend la réduction plus aisée. Aussi, quand on chauffe au chalumeau sur le charbon un mélange d'acide tungstique et de carbonate de soude, peut-on se procurer facilement le tungstène à l'état d'une poudre gris d'acier.

On se procure du tungstène plus pur en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène sec. Il faut chauffer fortement. Le métal est en poudre d'un gris foncé. Quand on substitue le tungstate acide de potasse à l'acide tungstique, le métal qui provient de l'excès d'acide décomposé par l'hydrogène, prend un éclat métallique plus décidé, la présence du tungstate de potasse qui fait fonction de flux ayant favorisé sa cohésion.

Une dissolution de tungstate d'ammoniaque mise en contact avec du zinc donne du tungstène métallique en poudre brune.

Protoxide de tungstène.

1957. Cet oxide, peu connu, a été examiné par Berzélius. Il est brun peu foncé. On l'obtient aussi en paillettes métalliques brunes ou rougeâtres. Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en acide tungstique. Préparé par voie humide, cet oxide est rouge de cuivre, il donne, avec la soude, une combinaison d'une très-belle couleur d'or.

Il contient

1 at. tungstène	1207,6	85,54
2 at. oxigène	200,0	14,46
	1407,6	100,00

Quand on chauffe un mélange de tungstate de potasse et d'hydrochlorate d'ammoniaque, l'acide tungstique est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque en oxide, qui se sépare quand on dissout la masse dans l'eau. Wohler applique cette propriété à la préparation de l'oxide de tungstène de la manière suivante : on fond un mélange d'une partie de wolfram pulvérisé et de deux de carbonate de potasse ; on dissout le résidu dans l'eau, on y ajoute une partie et demie d'hydrochlorate d'ammoniaque ; alors on évapore à siccité, et on fait rougir la masse dans un creuset de Hesse, jusqu'à ce que le sel ammoniac soit entièrement décomposé ou évaporé. En dissolvant la masse fondue dans l'eau chaude, il se sépare une poudre noire pesante, qui est l'oxide de tungstène. On le fait bouillir avec une faible solution de potasse pure, pour enlever une petite portion de tungstate de potasse acide, peu soluble, et enfin on le lave à l'eau pure. Quand on veut avoir de l'acide tungstique, on n'a qu'à chauffer cet oxide dans un creuset ouvert ; il prend feu et brûle vivement en se changeant en une poudre jaune.

On obtient aussi l'oxide de tungstène en faisant passer de l'hydrogène sur l'acide tungstique, et arrêtant l'opération au rouge. L'acide devient bleu d'abord et il se forme du tungstate de tungstène. Il passe ensuite à l'état d'oxide brun foncé ; enfin le métal lui-même devient libre. Cette opération est donc difficile à régler. En chauffant long-temps l'acide tungstique dans un creuset, il est encore ramené à l'état d'oxide de tungstène. La réduction se fait sans doute par l'hydrogène carboné. Il faut que l'acide soit très-pur. On l'obtient aussi en traitant l'acide tungstique par cémentation. Enfin lorsqu'on met l'acide tungstique dans de l'eau chargée d'acide hydrochlorique, et qu'on ajoute du zinc, l'oxide de tungstène se précipite en paillettes brillantes de couleur rouge cuivrée.

L'oxide ainsi obtenu ne se conserve que sous l'eau; par le contact de l'air atmosphérique, il devient à l'instant bleu et se change bientôt complètement en acide tungstique.

L'oxide de tungstène peut donc se présenter sous deux formes parfaitement distinctes. En décomposant l'acide tungstique cristallin par l'hydrogène à chaud ou bien en décomposant ce même acide par l'hydrogène naissant, on l'obtient en paillettes d'une belle couleur cuivreuse. En traitant un tungstate alcalin par le sel ammoniac à chaud, il se présente au contraire en poudre noire qui prend sous le brunissoir un éclat métallique avec la couleur grise de l'acier. Ces phénomènes singuliers sont attribués, par M. Wöhler, à une différence dans l'état d'agrégation qui paraît en effet leur seule cause. L'oxide cristallin ayant toujours la couleur cuivreuse et l'oxide pulvérulent offrant toujours la teinte de l'acier.

1958. *Composé d'oxide de tungstène et de soude.* Quand on fait fondre et rougir dans une boule de verre le tungstate de soude neutre dans le gaz hydrogène, on n'observe aucune action. Mais quand on fait la même expérience avec le tungstate acide de soude, la surface de la matière commence bientôt à acquérir la couleur et l'éclat métallique du cuivre. Cet effet se propage, peu à peu, dans la masse entière. Par le refroidissement, la couleur passe au jaune d'or. Le produit, étant traité par l'eau, celle-ci dissout du tungstate de soude neutre, et il reste une poudre cristalline pesante, de la couleur et presque de l'éclat métallique de l'or. En faisant bouillir la masse, avec de l'eau, on ne parvient pas à en séparer tout le tungstate de soude. On fait donc digérer la poudre restante dans de l'acide hydrochlorique concentré pour décomposer le tungstate adhérent. On fait ensuite bouillir le résidu avec une solution de potasse pure pour enlever l'acide tungstique, et enfin on le lave avec de l'eau. Pour obtenir la combinaison pure, il est nécessaire d'observer toutes ces précautions.

Ce composé est jaune, d'aspect métallique, cristallisé en cubes d'autant plus grands, que l'opération a marché plus lentement. Dans la masse saline réduite, on trouve souvent des cavités dont les parois sont formées par une agrégation de petits cubes très-brillans. Cette combinaison est d'un brillant et d'une beauté que possèdent peu de préparations chimiques. Suspendue en poudre fine dans de l'eau et regardée par transmission au soleil, elle est transparente comme l'or et d'une couleur verte. Elle n'est décomposée par aucun acide, pas même par l'eau régale. Il n'y a que l'acide hydrofluorique concentré qui la décompose et la dissolve. Les solutions des alcalis purs n'ont aucune action sur elle. Chauffée au contact de l'air atmosphérique, elle change de couleur, se ramollit, se fond et se transforme en partie en tungstate de soude. Mais on ne parvient pas à convertir la masse entière en tungstate de soude, même en opérant dans le gaz oxigène, quoique l'action soit accompagnée de combustion.

Le chlore sec et pur convertit ce composé en chlorure de tungstène, chlorure de sodium, acide tungstique et oxide de tungstène. Le soufre agit de la même manière.

Cette combinaison est composée de

4 at. oxide de tungstène	87,81
1 at. soude	12,19
	100,00

Acide tungstique.

1959. Il correspond par sa composition à l'acide molybdique. Pur, il est jaune serin, sans saveur, insoluble; à l'état d'hydrate, il reste en suspension et traverse les filtres surtout quand on le précipite du tungstate d'ammoniaque. Cet acide est infusible, inaltérable à l'air, sans action sur les couleurs bleues végétales; sa densité est de 6,16. La chaleur et la lumière paraissent le ramener à l'état de

tungtate de protoxide verdâtre ou bleuâtre. Il est possible que cette altération soit due aux matières étrangères que sa préparation y a laissée, à un peu de poussière, par exemple. Il se combine avec les acides puissans et forme ainsi des composés insolubles d'un jaune pâle; il se combine avec l'ammoniaque, lorsqu'il n'a pas été calciné.

Il donne au chalumeau avec le borax, un verre jaune ou rougeâtre suivant les proportions. Avec le phosphate, il se conduit de même à la flamme extérieure; mais en dedans de la flamme, il produit une belle couleur bleue, semblable à celle de l'oxide de cobalt, quand l'acide est pur; le fer, le manganèse altèrent cette couleur. Calciné, il est inattaquable par les acides; à l'état naissant, il est dissous par l'acide hydrochlorique, mais il est chassé par l'eau de cette dissolution.

Calciné, il ne se dissout pas dans les alcalis. Sa combinaison avec les bases ne s'opère alors qu'à la chaleur rouge. Il est formé de

1 at. métal	1207,7	80,09
3 at. oxig.	300,0	19,91
	1507,7	100,00

1960. On peut se procurer cet oxide par divers procédés. Le premier consiste à griller le protoxide. On l'obtient ainsi fort aisément et il est très-pur.

Il s'obtient aussi en calcinant, à vase ouvert, le tungstate d'ammoniaque.

Autrefois on l'obtenait de la manière suivante. Après avoir attaqué le wolfram par l'eau régale, qui dissout les oxides de fer et de manganèse, il reste un résidu formé essentiellement d'acide tungstique. On le traite par un alcali qui forme un tungstate soluble; on verse dans la dissolution de l'acide nitrique ou sulfurique qui forme un précipité blanc, composé triple d'acide sulfurique, d'acide tungstique et d'alcali. On décante, et on fait bouillir ce

dépôt avec de l'acide sulfurique. L'acide tungstique abandonne l'alcali et l'acide sulfurique auxquels il était combiné et devient jaune; on le lave, et on le calcine.

Le mieux est de se servir d'ammoniaque pour dissoudre l'acide tungstique impur et d'acide nitrique pour décomposer ce tungstate d'ammoniaque. Le précipité calciné fournit de l'acide très-pur.

Berzélius substitue à l'ammoniaque de l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès. Il obtient ainsi du sulfure de tungstène qui se dissout dans l'hydrosulfate alcalin. En décomposant ce dernier par l'acide nitrique, on a un dépôt de sulfure de tungstène que l'on transforme en acide tungstique par le grillage.

Chlorures de tungstène.

1961. *Perchlorure de tungstène.* M. Wöhler l'obtient presque pur, en chauffant l'oxide de tungstène noir dans du chlore; il se forme en même temps de l'acide tungstique. La combinaison se fait avec dégagement de lumière; la boule de verre se remplit d'une fumée jaune, qui se condense en écailles d'un blanc jaunâtre, et qui forme enfin un sublimé analogue à l'acide borique natif. Au contact de l'air, ce chlorure se change en acide tungstique et en acide hydrochlorique. Par l'action de l'eau, cette décomposition est plus rapide, quoiqu'elle ne soit pas instantanée; il se dépose de l'acide tungstique très-pur, et il se forme de l'acide hydrochlorique. Dans l'ammoniaque, il se dissout avec un bruit léger et avec développement de chaleur. Il se volatilise à une basse température sans se fondre. Sa vapeur a une couleur jaune foncée. Chauffé sur une plaque de platine à la flamme de l'alcool, il se décompose au moment où il se volatilise, par l'action de la vapeur d'eau de la flamme. Il se forme de l'acide hydrochlorique, et l'acide tungstique produit se

dégage en une fumée lumineuse, qui se condense dans l'air en grands flocons très-légers.

Le chlorure de tungstène doit être composé de :

6 at. chlore	1327,8	52,3
1 at. tungstène	1207,6	47,7
	2535,4	100,0

1962. *Proto-chlorure de tungstène.* Il se forme, lorsqu'on chauffe le tungstène métallique dans le chlore. Le métal prend feu et se change entièrement en chlorure. Celui-ci se présente en aiguilles fines, d'un rouge foncé, à peu près comme le cinabre. Il se fond facilement, entre en ébullition et se volatilise. La vapeur a une couleur rouge, encore plus foncée que celle de l'acide nitreux. Mis dans l'eau, ce chlorure devient bientôt violet, en se décomposant peu à peu, en oxide d'une couleur violette et en acide hydrochlorique. Ce chlorure se dissout avec développement de gaz hydrogène dans une solution de potasse pure; il se forme du tungstate de potasse et du chlorure de potassium. Avec l'ammoniaque caustique, il se développe de même du gaz hydrogène; il se forme une solution jaunâtre qui se décolore, quand elle est chauffée très-doucement; elle dépose de l'oxide de tungstène brun.

Ce chlorure paraît être analogue à l'oxide, et doit être composé de :

4 at. chlore	885,2	42,4
1 at. tungstène	1207,6	57,6
	2092,8	100,0

1963. *Chlorure rouge.* Il se forme ordinairement avec le perchlorure, mais en quantité très-petite. Ce chlorure est le plus beau de tous; il se présente en aiguilles transparentes d'un beau rouge et souvent d'une grande longueur; il se fond très-facilement à une douce chaleur et

cristallise en refroidissant en longs rayons transparens qui se répandent sur le verre. Il est plus volatil que les deux autres chlorures. Sa vapeur a la couleur de l'acide nitreux. Au contact de l'air humide, il se change bientôt en acide tungstique. Jeté dans l'eau, il se boursoufle comme la chaux caustique, dégage beaucoup de chaleur; fait entendre un sifflement et se change tout à coup en acide tungstique.

Sa composition n'est pas connue.

Sulfure de tungstène.

1964. C'est le sulfure correspondant au protoxide. Il se forme en chauffant l'acide tungstique avec six fois son poids de cinabre; il est en poudre noir-grisâtre, prenant l'éclat métallique sous le brunissoir. On peut l'avoir en écailles. La chaleur ne le décompose pas. Le grillage le change en acide tungstique et gaz sulfureux. Il contient :

1 at. tungstène	1207,6	74,89
2 at. soufre	402,2	25,11
	1609,8	100,00

C'est ce sulfure qui se produit, quand on chauffe l'acide tungstique à une température blanche dans de la vapeur de soufre ou dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Persulfure de tungstène.

1965. M. Berzélius est parvenu à obtenir un sulfure de tungstène correspondant à l'acide tungstique. Pour cela, il met l'acide tungstique en contact avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès. Il se produit du persulfure de tungstène qui se dissout dans l'hydrosulfate. La liqueur étant traitée par l'acide hydrochlorique en léger excès, laisse dégager de l'hydrogène sulfuré et fournit un précipité brun fauve qui est le persulfure de tungstène.

Ce sulfure est légèrement soluble dans l'eau froide. Il

l'est un peu plus dans l'eau bouillante. Ses dissolutions sont jaunes. La présence d'un sel empêche la dissolution. Ce sulfure est décomposé par la chaleur. Il perd du soufre et passe à l'état de protosulfure.

Ce sulfure joue le rôle d'acide avec les sulfures alcalins. Le sulfure double de potassium et de tungstène est soluble. On peut le faire en chauffant le sulfure de tungstène avec une dissolution du sulfure alcalin. La liqueur devient jaune foncé.

Le persulfure de tungstène est formé de

1 at. tungstène	1207,6	66,22
3 at. soufre	602,2	33,78
	1809,8	100,00

Le persulfure de tungstène se dissout dans les alcalis et même dans les carbonates alcalins, de même que la plupart des sulfures acides.

TUNGSTATES.

1966. Les tungstates de potasse, de soude, d'ammoniaque sont solubles; tous les autres sont insolubles. Ces sels sont toujours fusibles, quand ils sont indécomposables par la chaleur; les tungstates alcalins sont peu colorés ou jaunâtres; les autres présentent des teintes diverses. Mis en contact avec les acides forts, ils sont décomposés. L'acide molybdique et même plusieurs acides végétaux les décomposent aussi. Le plus souvent, le précipité est composé de beaucoup d'acide tungstique, d'un peu de l'acide employé et d'un peu de la base du tungstate; quelquefois il contient les deux acides seulement.

L'acide phosphorique est le seul qui ne donne pas de précipité avec les dissolutions de tungstates; c'est que le composé triple qu'il forme est soluble. Les acides forts qu'on fait bouillir avec les tungstates les décomposent totalement et mettent en liberté l'acide tout-à-fait pur.

La plupart des tungstates des quatre dernières sections sont fusibles ; ils sont réductibles par le charbon et donnent assez souvent des alliages.

Les tungstates solubles ont une réaction alcaline. Quand ils sont neutres, ils ne sont pas altérés par l'hydrogène.

Le proto-chlorure d'étain, le zinc, le fer produisent dans les tungstates acides ou rendus acides un précipité bleu. Les hydro-sulfates ne les troublent pas, à moins qu'on n'ajoute un acide. Le précipité est un persulfure. Le cyanure de potassium et de fer donne un précipité brun par l'addition d'un acide. Ce dépôt est légèrement soluble.

1967. *Tungstate de potasse*. Le tungstate de potasse est déliquescent, incristallisable, très-soluble dans l'eau. Sa saveur est styptique et caustique. Chauffé au rouge, en contact avec le gaz hydrogène, il n'est pas altéré quand il est neutre. Mais le tungstate acide de potasse laisse décomposer son excès d'acide qui passe à l'état métallique.

1968. *Tungstate de soude*. Ce sel est soluble dans quatre parties d'eau froide et deux d'eau bouillante ; par le refroidissement, il cristallise en lames hexaèdres.

Le bitungstate de soude se convertit sous l'influence de l'hydrogène, à chaud, en un composé de soude et d'oxide de tungstène et en tungstate neutre.

1969. *Tungstate de chaux*. Il est grenu quand on le prépare par double décomposition. Ce sel existe dans la nature. Il est connu des minéralogistes sous le nom de *schéelin calcaire*. C'est en l'examinant que Schèele a découvert l'acide tungstique.

Le tungstate de chaux possède une couleur blanc jaunâtre et un éclat gras ; sa forme est un octaèdre régulier ; sa pesanteur varie de 5,8 à 6 ; infusible sans addition ; avec le borax, il donne un verre incolore.

Ce minérai a été examiné par Klaproth et Berzélius ; l'acide contient trois fois l'oxigène de la base ; c'est le

tungstate neutre. On peut l'analyser par les carbonates alcalins ou par le procédé suivant qui est préférable.

On réduit le minerai en poudre; on le fait bouillir avec de l'acide nitrique pendant long-temps. On étend d'eau et on lave le résidu pour enlever le nitrate calcaire. On verse ensuite de l'ammoniaque sur le résidu; celui-ci s'empare de l'acide tungstique. En répétant cette opération sur la partie non attaquée, on peut d'abord isoler la gangue siliceuse. Si le minérai contient du fer ou du manganèse, comme ces métaux sont en petite quantité, ils se trouvent dans la dissolution acide. On les précipite par l'ammoniaque ou les hydrosulfates. La chaux est séparée par l'oxalate d'ammoniaque; l'oxalate de chaux calciné et converti en sulfate donne la proportion de cette matière.

Quant à l'acide tungstique qui est dans la dissolution ammoniacale, on l'obtient en évaporant celle-ci, et chauffant le résidu au rouge dans un creuset ouvert.

Ce tungstate contient :

Chaux.	80,9
Acide..	19,1
	100,0

1970. *Tungstate de magnésie.* Ce sel est inaltérable à l'air, il cristallise en prismes à quatre pans. Il est un peu soluble dans l'eau.

Wolfram. Tungstate de fer et de manganèse.

1971. Le tungstène ne se rencontre dans la nature que dans un très-petit nombre de combinaisons, car on ne le connaît qu'à l'état de tungstate de chaux, de tungstate de plomb, et de tungstate de fer et de manganèse ou de wolfram.

Ces minéraux se trouvent dans les terrains anciens. Le wolfram ou le tungstate double de protoxide de fer et de

manganèse existe dans les mêmes localités que le molybdène sulfuré. Il accompagne ordinairement les minérais d'étain. On trouve du wolfram en Saxe, en Suède, en Cornouailles, en Espagne. La France en possède dans les environs de Limoges.

Ce minéral est noir brun ou gris foncé. Il a l'éclat faiblement métallique. Il est tantôt en masse, tantôt cristallisé. Il n'est pas transparent et se pulvérise facilement. Sa densité varie de 7,0 à 7,3. Il n'est pas magnétique et ne fond pas seul au chalumeau. Avec le borax, il fournit un verre verdâtre; avec le phosphate de soude ammoniacal, il fournit un verre rouge foncé.

Il existe évidemment plusieurs variétés de wolfram. M. Berzélius a rencontré dans la plus commune :

Acide tungstique.	74,3
Protoxide de fer	18,3
Id. de manganèse. . .	6,2
Silice.	1,2
	100,0

Le wolfram de Limoges contient la même quantité d'acide; mais les oxides de fer et de manganèse s'y trouvent à poids égaux.

Tungstate de plomb.

1972. Il existe un tungstate de plomb naturel qui a la même forme que le molybdate de plomb; les deux acides sont isomorphes.

Tungstate de tungstène. Acide tungsteux.

1973. C'est un véritable tungstate de tungstène. C'est le produit bleu que l'on obtient toutes les fois que l'acide tungstique est mis en contact avec des corps désoxigénans. Il se forme d'abord du tungstate de tungstène avant que l'acide soit ramené complétement à l'état d'oxide.

C'est encore le même composé qui se forme quand l'oxide de tungstène est mis à son tour en présence de corps oxigénans. Avant sa complète conversion en acide tungstique, il se forme en premier lieu du tungstate de tungstène.

Ce composé est d'un bleu pur. Chauffé au contact de l'air, il se convertit rapidement en acide tungstique. Il passe au même état ou plutôt à celui de tungstate sous l'influence des bases avec le contact de l'air.

Analyse des matières tungstifères.

1974. Le tungstène se dose à l'état d'acide tungstique; mais l'analyse est imparfaite parce qu'il s'en dissout un peu dans les acides. Cette quantité, très-faible il est vrai, étant relative à la quantité de liquide des lavages, pourrait causer de graves erreurs, s'il s'agisssait d'apprécier de petites quantités de tungstène. On doit ajouter que l'acide tungstique combiné avec un alcali, ne peut en être séparé complètement qu'avec difficulté. Dans presque tous les cas cependant, le dosage est fondé sur l'insolubilité de l'acide tungstique dans les acides, et sa solubilité dans l'ammoniaque.

Il peut l'être encore sur ce que le sulfure précipité par un hydrosulfate est soluble dans un excès de celui-ci. Toutefois comme les acides ne le précipitent pas entièrement non plus de cette dissolution, on retombe dans les mêmes incertitudes.

Il serait plus sûr de doser le tungstène au moyen du tungtate d'ammoniaque que l'on ferait évaporer et que l'on chaufferait en vase ouvert pour le convertir en acide tungstique. On éviterait ainsi les inconvéniens des lavages et ceux qu'occasione la difficulté d'en séparer les alcalis fixes.

CHAPITRE X.

MOLYBDÈNE. *Composés binaires et salins de ce métal.*

1975. Le molybdène fut découvert par Schéele, en 1778, dans le sulfure de molybdène. Il ne s'obtient pas en culot bien fondu, mais en masse poreuse ou en globules. La masse poreuse est assez semblable au platine en éponge qui est pourtant un peu plus foncé. Les grains sont sensiblement cristallins. Quelquefois ils sont blancs d'argent. Obtenu par la réduction de l'oxide, ce métal n'a pas beaucoup d'éclat; mais il en acquiert par le frottement. Sa densité est de 8,6. A l'air, à la température ordinaire, il paraît s'altérer après un long temps; mais l'oxidation est superficielle. Le grillage le convertit d'abord en oxide brun, ensuite en acide molybdeux qui est bleu, et enfin en acide molybdique qui est blanc. Mais cette oxidation ne se propage pas dans toute la masse; elle s'arrête à la surface. Assez souvent le métal prend feu au moment de l'oxidation. Le molybdène ne décompose pas l'eau.

L'acide nitrique l'attaque vivement et le fait passer à l'état d'acide molybdique. L'acide sulfurique concentré est changé en acide sulfureux et produit du protoxide ou de l'acide molybdeux. L'acide hydrochlorique, l'acide phosphorique, n'ont pas d'action. L'acide arsénique réagit à l'aide de la chaleur, et donne de l'acide arsénieux et de l'acide molybdeux.

Les alcalis dissous ont peu d'action sur ce métal; mais par voie sèche, l'oxidation, à l'air, est singulièrement favorisée par leur présence, et il se forme des molybdates. Le nitrate de potasse agit vivement.

Presque tous les métaux peuvent s'allier avec le molybdène ; à faible dose, il altère peu leur couleur ou leur ductilité : il leur donne de la dureté et de l'infusibilité.

Le molybdène se prépare en réduisant l'acide molybdique par le charbon. Cette opération demande une température excessivement élevée pour agglomérer le métal, et il peut se faire qu'une portion d'acide se volatilise avant d'être réduite, surtout si on opère sur une masse considérable. Il vaut donc mieux opérer sur un mélange d'acide et de charbon que par simple cémentation.

Protoxide de molybdène.

1976. Il est brun noir foncé, à peine connu, peu permanent. Il s'obtient en décomposant l'acide molybdique par une quantité déterminée de charbon. A l'air humide, il devient bleu et se change en acide molybdeux. Il contient :

1 at. molybdène	596,8	85,9
1 at. oxigène	100,0	14,1
	696,8	100,0

L'hydrate s'obtient en précipitant un sel de protoxide par l'ammoniaque. Cet hydrate est brun-foncé. Desséché, il est noir. On obtient cet hydrate toutes les fois que l'on traite l'acide molybdique par l'un des métaux qui décomposent l'eau. Le zinc opère très-promptement la précipitationdu protoxide ; mais il ne le donne pas très-pur, parce qu'il reste mêlé de zinc que l'on ne peut en séparer par l'ammoniaque. Pour l'avoir très-pur, on décompose le molybdate de potasse par un excès d'acide hydrochlorique, on agite la liqueur avec un amalgame de potassium contenant peu de ce métal, et quand elle a pris une teinte noire intense, on y verse un excès d'ammoniaque qui en précipite le protoxide hydraté.

L'hydrate de protoxide ainsi préparé est brun foncé ;

rassemblé sur un filtre, il paraît noir. Chauffé dans le vide, il perd d'abord son eau, puis il devient subitement incandescent sans changer de nature; chauffé au contact de l'air, il s'embrase et se change en deutoxide.

Les acides dissolvent facilement l'hydrate de protoxide de molybdène; mais l'oxide anhydre est insoluble dans les acides : les alcalis caustiques ou carbonatés ne l'attaquent pas. L'hydrate récent se dissout pourtant dans le carbonate d'ammoniaque.

Deutoxide de molybdène.

1977. Le zinc ramène l'acide molybdique à l'état de protoxide, mais le cuivre ne le transforme qu'en deutoxide. C'est sur cette propriété qu'est basée la préparation du deutoxide de molybdène. On met en contact de l'acide molybdique, de l'acide hydrochlorique et du cuivre. L'acide molybdique disparaît et la liqueur prend une teinte rouge foncée. Elle contient du bichlorure de cuivre et du chlorure de molybdène correspondant au deutoxide. Au moyen d'un excès d'ammoniaque, on précipite le deutoxide de molybdène, tandis que l'oxide de cuivre reste dissous. On lave le précipité avec de l'eau chargée d'ammoniaque.

Le deutoxide de molybdène hydraté ressemble à l'hydrate de peroxide de fer. Il prend à l'air une teinte verte en passant à l'état d'acide molybdeux. Il est légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en jaune; mais il ne se dissout pas dans l'eau chargée d'un sel. Il rougit le tournesol, et pourtant il ne se comporte pas comme un acide. Il ne se dissout pas dans les alcalis caustiques. Les carbonates alcalins et surtout les bicarbonates le dissolvent très-bien.

Chauffé dans le vide, il perd son eau et perd sa solubilité dans l'eau. Alors, il est brun foncé presque noir. Pour l'avoir dans cet état, il suffit de chauffer un mélange de molybdate de soude et de sel ammoniac jusqu'au rouge. On lave le résidu avec de l'eau alcaline pour entraîner l'a-

cide molybdique non réduit. Il reste du deutoxide d'un brun pourpre, en lamelles cristallines. Il contient

1 at. molybdène	596,8	75
2 at. oxigène	200,0	25
	796,8	100

Acide molybdeux.

1978. Il est bleu, soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une dissolution de sel ammoniac. Peu permanent, il absorbe facilement l'oxigène de l'air et se transforme en acide molybdique. L'acide nitrique, le chlore, l'eau régale le changent instantanément en acide molybdique. L'acide molybdeux est un molybdate de molybdène.

On prépare l'acide molybdeux. 1° En réduisant par le charbon l'acide molybdique à une basse température, ou, mieux encore, en employant des quantités déterminées de charbon. 2° En triturant pendant long-temps dans l'eau un mélange de quatre parties d'acide molybdique et de trois parties de deutoxide de molybdène. 3° En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'acide molybdique au rouge. Ainsi obtenu, il est d'un beau bleu.

L'acide molybdique passe facilement à l'état d'acide molybdeux et réciproquement. Toutes les fois qu'on verse dans un molybdate un corps avide d'oxigène, il se produit une couleur bleue et l'acide molybdique est changé en acide molybdeux. On y parvient facilement en mettant un molybdate en contact avec le proto-chlorure d'étain, ou même avec une lame d'étain et l'acide hydrochlorique.

Le précipité obtenu est probablement du molybdate de deutoxide d'étain mêlé de molybdate de molybdène.

Acide molybdique.

1979. Préparé par la voie humide, il est blanc et devient jaune par la chaleur. Par voie sèche, on l'obtient en écailles jaunâtres; il est fusible, et en se solidifiant, il se prend en lamelles cristallines. En vase clos, il se vaporise à peine, mais en vase ouvert, il se sublime aisément et les vapeurs

se condensent en écailles jaunâtres. Sa densité est de 3,5. Une dissolution aqueuse de cet acide conservée pendant long-temps se convertit quelquefois en acide molybdeux. Il se combine très-bien avec les alcalis même par voie humide. A froid, il demande cinq cent soixante-dix parties d'eau pour se dissoudre. Il faut beaucoup moins d'eau bouillante. Sa dissolution rougit les couleurs bleues végétales, mais moins bien que l'acide molybdeux.

Les métaux et les corps composés qui absorbent facilement l'oxigène, le fer, l'étain et le zinc le bleuissent en le transformant en acide molybdeux sous l'influence des acides. Il en est de même du proto-sulfate de fer et du protochlorure d'étain. Les acides sulfurique, hydrochlorique, concentrés, le bleuissent à l'aide de la chaleur. Il en est de même de l'hydrogène. L'hydrogène sulfuré le fait d'abord tourner au bleu. Il se forme ensuite un dépôt de sulfure de molybdène et de soufre. Il contient :

1 at. molybdène	596,8	66,6
3 at. oxigène	300,0	33,4
	896,8	100,0

1980. L'acide molybdique se prépare au moyen du sulfure de molybdène naturel. On le réduit en poudre et on le grille au rouge naissant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux à cette température, et jusqu'à ce que la couleur soit changée du noir au blanc jaunâtre. Pour abréger le grillage, on peut, vers la fin, jeter de temps en temps dans le creuset du peroxide de mercure. On le chauffe ensuite jusqu'au rouge-cerise pour décomposer l'acide sulfurique qui a pu se former. Il ne faut pas trop prolonger cette action, l'acide molybdique étant volatil. Pour faciliter le départ de l'acide sulfurique, il est bon d'ajouter dans le creuset un peu de carbonate d'ammoniaque. Si l'acide conservait une teinte bleue, on le chaufferait de nouveau avec un peu d'oxide de mercure qui le ferait pas-

ser au blanc parfait. Si le sulfure est pur, on obtient ainsi l'acide pur; mais il est ordinairement mêlé de gangue. Dans ce cas, on traite le résidu par l'eau et l'ammoniaque qui enlève l'acide. On décompose ensuite, au contact de l'air, le molybdate d'ammoniaque formé.

On peut opérer encore de la manière suivante. On traite le sulfure grillé par l'acide nitrique bouillant, jusqu'à ce que la matière devienne blanche. On a alors en dissolution, des acides nitrique, sulfurique et molybdique. Le résidu, presque entièrement formé d'acide molybdique, est lavé avec une faible dose d'eau qu'on réunit à la dissolution; on sépare l'acide molybdique de la gangue par le même procédé que plus haut; la liqueur acide évaporée fournit encore une petite quantité d'acide molybdique.

Chlorures de molybdène.

1981. Il y a trois chlorures correspondans aux trois degrés d'oxidation. Le chlorure est bleu foncé, très-soluble; il s'obtient par l'acide hydrochlorique et l'hydrate de protoxide.

On obtient le bichlorure anhydre en faisant passer du chlore sec sur du molybdène métallique chauffé. Il y a d'abord inflammation; puis il se produit des vapeurs d'un rouge très-foncé, qui se condensent en cristaux d'un noir métalloïde tout-à-fait semblables à l'iode. Ce chlorure est très-fusible et très-volatil. Quand on l'expose à l'air, il tombe en déliquescence, et devient successivement bleu, vert, rouge et enfin jaune. Il se dissout dans l'eau, sans éprouver de décomposition, et on peut le régénérer en évaporant la liqueur à sec.

Quand on le tient dans un vase plein d'air, il absorbe de l'oxigène et se recouvre d'une substance blanche qui est du trichlorure de molybdène, car en la dissolvant dans l'eau elle se transforme en acides molybdique et hydrochlorique.

Le bichlorure de molybdène se combine avec l'hydro-

chlorate d'ammoniaque ; mais non pas avec les chlorures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait digérer de l'hydrate de deutoxide de molybdène en excès avec une dissolution de bichlorure, il se forme un oxichlorure très-soluble et incristallisable.

Bi-iodure de molybdène.

1982. Il est soluble ; par évaporation, il donne des cristaux rouge brun, décomposables, par la chaleur, en oxide de molybdène et en acide hydriodique : le grillage les décompose également.

Bi-fluorure de molybdène.

1983. Ce fluorure s'obtient en dissolvant le deutoxide dans l'acide hydrofluorique. Il donne des cristaux noirs, solubles qui colorent l'eau en rouge. Ils sont décomposables par la chaleur en oxide de molybdène et acide hydrofluorique.

Les fluorures de potassium, de sodium et l'hydrofluate d'ammoniaque forment, avec le fluorure de molybdène, des composés doubles, couleur de rouille et très-peu solubles, surtout le premier.

Le fluorure de molybdène forme, avec le fluorure de silicium, des combinaisons solubles, qui, par évaporation à sec, laissent un résidu noir bleuâtre. En lavant le résidu avec un peu d'eau, il reste une combinaison neutre de couleur noire, qu'une grande quantité d'eau peut décomposer en sel acide soluble et sel avec excès de base insoluble.

Trifluorure de molybdène.

1984. C'est le produit de la réaction de l'acide hydrofluorique sur l'acide molybdique, qu'il dissout en grande quantité. La liqueur possède une saveur acide et métallique assez désagréable. Elle fournit par l'évaporation une masse jaune et syrupeuse qui n'offre aucun indice de cristallisation. Desséchée, elle tire sur le bleu et ne se dissout

plus complètement dans l'eau. La partie insoluble est un oxifluorure.

Ce fluorure forme avec le fluorure de potassium un composé cristallisable en écailles. On a un produit tout-à-fait semblable avec le fluorure de tungstène et de potassium.

Sulfure de molybdène.

1985. Ce sulfure est gris de plomb, presque toujours amorphe, lamelleux, analogue à la plombagine. Il donne au chalumeau une odeur d'acide sulfureux, et laisse sur le charbon un dépôt blanc qui est de l'acide molybdique. Avec la soude, on obtient un culot rouge de sulfure double.

L'acide nitrique le convertit en acide sulfurique et molybdique. L'eau régale le transforme en acide sulfurique et en chlorure de molybdène. Il est formé de

1 at. molybdène	569,8	60
2 at. soufre	402,2	40
	972,0	100

Ce sulfure se rencontre dans la nature. Sa densité est égale à 4,6 ou 4,7. Schéele est parvenu à le reproduire en chauffant un mélange d'acide molybdique et de soufre. C'est en le traitant convenablement qu'on se procure toujours les divers composés de molybdène.

Trisulfure de molybdène.

1986. Il correspond à l'acide molybdique; il contient trois atomes de soufre. Il se dissout dans les monosulfures alcalins. Il est brun, noirâtre, décomposable par la chaleur en protosulfure et en soufre.

Pour l'obtenir on prend un molybdate alcalin et on le soumet à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré long-temps continuée. Il se forme un sulfure double de molybdène et de potassium, dans lequel on verse un acide qui en précipite le trisulfure de molybdène. On laisse celui-ci en digestion pendant quelque temps avec un excès d'acide, ensuite on le recueille sur un filtre et on le lave,

Il se combine facilement aux mono-sulfures alcalins et forme avec eux des composés solubles, cristallisables, d'une belle couleur rouge.

M. Berzélius admet l'existence d'un quadrisulfure de molybdène qui s'obtient quelquefois en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans le molybdate acide de potasse.

Sels de molybdène.

1987. *Sels de protoxide.* Les sels de protoxide de molybdène sont noirs ou pourpres, à peu près comme les sels de peroxide de manganèse; leur saveur est astringente, non métallique. Ils s'altèrent moins facilement que les sels de deutoxide.

La potasse et la soude ou leurs carbonates en précipitent le protoxide hydraté. Un excès de ces corps ne redissout pas le dépôt. Le carbonate d'ammoniaque le redissout au contraire.

Le sulfate de protoxide de molybdène est très-noir, incristallisable.

Le nitrate est noir pourpre, et se transforme facilement en acide molybdique.

Le borate, l'acétate, le succinate, l'oxalate et le tartrate sont insolubles.

L'oxalate double de potasse et de protoxide de molybdène est soluble.

Le cyanure de potassium et de fer précipite les sels de protoxide de molybdène; mais le précipité est soluble dans l'ammoniaque ou dans un excès de cyanure.

1988. *Sels de deutoxide.* Le deutoxide de molybdène forme avec les acides de véritables sels. Ces composés sont rouges, lorsqu'ils contiennent de l'eau de cristallisation, et presque noirs, quand ils en sont privés. L'infusion de noix de galle leur communique une couleur jaune brun; le cyanure de potassium et de fer les précipite en brun

foncé; une lame de zinc les noircit et y forme des précipités noirs de protoxide mêlé de zinc. Ceux qui sont insolubles dans l'eau se dissolvent promptement dans les alcalis, parce que alors ils se transforment en molybdates. Les sels de molybdène ont une grande tendance à bleuir, lorsqu'on les évapore à une chaleur trop élevée.

Le sulfate est rouge à l'état liquide, noir quand il a été desséché.

Le nitrate se décompose par l'évaporation à siccité, l'oxide se tranforme en acide molybdique.

Le borate est couleur de rouille, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide borique.

Le phosphate est floconneux, d'un rouge clair, un peu soluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide.

L'arséniate est un peu soluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide arsénique. La dissolution a une grande tendance à devenir bleue par évaporation. Ce sel donne dans l'ammoniaque une dissolution permanente de couleur rouge.

Le chrômate neutre et le chrômate acide sont jaunes et solubles. L'ammoniaque précipite de leurs dissolutions un sous-chrômate floconneux jaune grisâtre.

Le tungstate est soluble, et donne à l'eau une couleur pourpre excessivement foncée : il peut en être précipité par une dissolution concentrée de sel ammoniac. On peut le laver avec de l'alcool, à 0,80 de densité qui ne le dissout pas. L'ammoniaque précipite au bout de quelque temps de la dissolution de ce tungstate, une poudre blanche qui n'est autre chose qu'un tungstate double d'ammoniaque et de molybdène. Le tungstate de molybdène exposé à l'air s'y convertit peu à peu en acides tungstique et molybdique. Aussi la dissolution se décolore-t-elle peu à peu.

L'oxalate et le tartrate sont solubles; mais l'acétate et le succinate ne le sont que dans un excès de leur acide.

Molybdates.

1989. Dans les molybdates neutres, l'acide contient trois fois l'oxigène de la base. Les molybdates acides sont en général des bimolybdates.

L'hydrogène réduit sans doute tous les molybdates des quatre dernières sections. Il n'agit pas sur les molybdates neutres de potasse et de soude, mais il réduit l'excès d'acide des bimolybdates. Le charbon se comporte de la même manière.

Le soufre tend à décomposer l'acide et la base des molybdates, pour former du gaz sulfureux et deux sulfures qui se combinent souvent.

L'hydrogène sulfuré produit le même effet dans les dissolutions des molybdates alcalins; il les fait passer à l'état de sulfure double de molybdène et du métal alcalin.

Les molybdates alcalins sont incolores, solubles dans l'eau; les autres sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans les acides forts. L'acide hydrosulfurique et les hydro-sulfates ne troublent point ces dissolutions; mais en y ajoutant un acide on a un précipité brun marron. Dans la même circonstance, on obtient un précipité brun rougeâtre avec le cyanure jaune de potassium et de fer. Les molybdates alcalins précipitent en blanc par les acides en général. Le précipité se dissout dans un excès d'acide, excepté le cas où l'on s'est servi d'acide nitrique.

Presque tous les métaux de la troisième et quatrième section peuvent, sous l'influence des acides, convertir l'acide des molybdates en acide molybdeux. Ceux qui ont une grande affinité pour l'oxigène le ramènent même à l'état de deutoxide; enfin le zinc, et sans doute tous les métaux capables de décomposer l'eau sous l'influence des acides, le convertissent en protoxide.

Ces sels ont été peu étudiés. Ceux qui sont insolubles se font par double décomposition. Les molybdates alcalins se préparent directement.

1990. Les molybdates de soude et de potasse sont plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Ils cristallisent facilement. Quand on les expose à l'action du feu, ils entrent en fusion, mais ne se décomposent pas.

Le molybdate d'ammoniaque est très-soluble. Il perd une portion de sa base par l'évaporation et se convertit en bimolybdate qui ne cristallise pas; mais si, après avoir évaporé, on ajoute de l'ammoniaque, il se forme aussitôt des cristaux. Ce sel décomposé par la chaleur seule se convertit en oxide de molybdène ou en acide molybdeux; avec le contact de l'air, il se transforme en acide molybdique.

Le molybdate de baryte se dissout dans les acides forts. Il est neutre et contient :

Baryte.	51,6
Acide molybdique.	48,4
	100,0

Il est pulvérulent, blanc, presque insoluble dans l'eau.

Le molybdate de plomb est jaune, insoluble dans l'eau. Il est décomposé par les alcalis caustiques, et par les acides forts. Sa densité est égale à 5,486. Il cristallise en tables à huit pans. On le trouve en Saxe, en Carinthie, en Hongrie et au Mexique. Il y est rare. Il contient

Acide molybdique. . . .	39,2
Protoxide de plomb. . .	60,8
	100,0

Analyse des matières molybdifères.

1991. Le molybdène se dose à l'état d'acide molybdique, de molybdate de baryte ou de plomb et de sulfure de molybdène.

Quand on précipite le molybdate de baryte, il faut que la liqueur soit un peu ammoniacale. On ne peut le doser rigoureusement parce que le molybdate de baryte ainsi que celui de plomb est un peu soluble. On peut rendre la liqueur acide et précipiter par un hydro-sulfate.

Le molybdène se trouve dans deux minerais assez rares ; le sulfure de molybdène et le molybdate de plomb, qu'on rencontre dans les terrains anciens en taches disséminées.

Pour l'analyse du sulfure de molybdène, on suivra la marche indiquée par Bucholz ; après avoir enlevé le fer par l'acide hydrochlorique, on traitera le sulfure par l'acide nitrique ou l'eau régale, et l'on obtiendra un mélange d'acides sulfurique et molybdique. Dans la dissolution très-acide, on versera du chlorure de barium. Le précipité séché fera connaître l'acide sulfurique. L'excès de baryte sera ensuite précipité par l'acide sulfurique. On fera évaporer la liqueur, et en chauffant le résidu au rouge dans un creuset fermé, on obtiendra l'acide molybdique pur.

Pour analyser le molybdate de plomb, on le traite d'abord par de l'acide nitrique faible qui dissout le fer et le carbonate de chaux dont il est accompagné. On pulvérise le molybdate purifié et on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique qui dissout le plomb et l'acide molybdique et qui laisse un résidu siliceux dans la plupart des cas. Dans la liqueur filtrée et étendue d'eau, on verse un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque. Le sulfure de plomb se dépose; le sulfure de molybdène reste dissous. On filtre et on fait bouillir la nouvelle liqueur avec un excès d'acide nitrique; on évapore à sec et on chauffe au rouge. Il reste de l'acide molybdique.

On pourrait attaquer le molybdate de plomb en le chauffant au rouge avec un alcali. La masse traitée par l'eau laisserait de l'oxide de plomb. La liqueur contiendrait de la silice, de l'oxide de plomb et de l'acide molybdique. Il faudrait sursaturer d'acide hydrochlorique, évaporer à sec et laver à plusieurs reprises le résidu avec de l'acide hydrochlorique bouillant pour dissoudre le chlorure de plomb. La silice étant isolée, on traiterait la liqueur contenant du plomb et de l'acide molybdique par l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès, comme ci-dessus.

CHAPITRE XI.

Tantale ou *Colombium. Composés binaires et salins de ce métal.*

1992. Ce métal fut découvert en 1801 par Hatchett, dans un minérai d'Amérique. Presque en même temps, il fut découvert par Ekeberg dans un minérai de Suède. Il s'obtient en masse spongieuse de peu d'éclat, susceptible d'en prendre par le frottement un assez vif, qui rappelle celui du fer. Il fut appelé colombium par Hatchett, parce que le minérai qui le contient venait d'Amérique. Mais le nom de tantale qui lui fut donné par Ekeberg a prévalu. Ce métal, fort rare et peu connu, se rapproche beaucoup de l'étain et du titane. Il possède, comme eux, la propriété de donner naissance à un acide faible.

Plusieurs combinaisons naturelles contiennent le tantale; mais elles sont rares, et à ce qu'il paraît on les trouve toutes dans les lieux qui en renferment une seule. En Finlande, en Bohême, aux États-Unis, on trouve l'*yttro-tantalite* qui est un tantalate de fer, de chaux et d'yttria, mêlé quelquefois d'oxide d'étain et d'urane. Il contient quelquefois aussi du tungstate de fer, mais ce n'est pas le tungstate double qui constitue le wolfram. Les mêmes localités fournissent les *tantalites*, qui sont ordinairement formés d'un tantalate de fer et de manganèse analogue au wolfram. Quelquefois le tantale y est à l'état d'oxide et non d'acide; de sorte que cette classe renferme au moins deux espèces qui sont mêlées de wolfram et même d'oxide d'étain.

1993. On ne peut pas se procurer le tantale au moyen du

charbon. L'acide tantalique est ramené seulement à l'état d'oxide, d'après les dernières recherches de M. Berzélius.

M. Berzélius l'a obtenu à l'état métallique en décomposant le fluorure de tantale et de potassium par le potassium. On prépare le fluorure double en dissolvant d'abord l'acide tantalique dans l'acide hydrofluorique. On sature à chaud cette combinaison au moyen de la potasse; par le refroidissement, elle laisse déposer des cristaux de fluorure double en écailles. On sèche ces cristaux et on les chauffe au rouge jusqu'à fusion.

La masse fondue, étant traitée par le potassium, se décompose avec ignition, fournit du fluorure de potassium et du tantale. Le résidu, traité par l'eau, donne un peu de gaz hydrogène et laisse déposer une poudre noire pesante qui est du tantale en poudre parfaitement noire. Quand il est sec, il prend de l'éclat sous le brunissoir, et présente alors la couleur grise du fer. Il conduit très-mal l'électricité.

Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire; au rouge, il brûle avec flamme comme le charbon, et produit de l'acide tantalique pur. Les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique ne l'attaquent pas; l'eau régale réagit difficilement sur lui. Il est soluble dans l'acide hydrofluorique avec dégagement d'hydrogène. Il est attaqué par le chlore et par le soufre. Les alcalis et le nitre surtout ont une action très-vive sur lui par voie sèche; avec ce dernier, il y a détonation.

1994. Le tantale s'allie avec le fer et le tungstène; il donne avec le premier un alliage analogue à la fonte. Les propriétés du second paraissent peu altérées.

En chauffant le minérai de tantale avec du fer ou du manganèse au creuset brasqué, il se forme des alliages, qui, étant traités par les acides, fournissent des sels de manganèse ou de fer, du gaz hydrogène et une poudre noire qui n'est qu'un mélange de tantale et de charbon.

Chlorure de tantale.

1995. En chauffant le tantale dans le chlore, ce métal brûle avec vivacité et il se forme un chlorure volatil qui se dépose en poudre d'un blanc jaune. Ses vapeurs sont jaunes. Il est décomposé par l'eau en acide tantalique qui se précipite et en acide hydrochlorique qui reste dissous. L'action s'opère avec chaleur.

On obtient un cyanure double de tantale et de fer, par l'action du cyanure jaune de potassium et de fer sur le chlorure de tantale sec. Ce cyanure double est d'abord orangé foncé, mais la dessication le fait passer au brun foncé.

Sulfure de tantale.

1996. Il correspond à l'acide tantalique. Il s'obtient par l'action du sulfure de carbone sur l'acide tantalique. Il est gris lamelleux et brillant comme le graphyte ou le talc; il devient plus éclatant par le frottement. L'acide nitrique et l'acide hydrochlorique sont sans action sur ce sulfure, mais l'eau régale l'attaque très-bien. L'acide hydrofluorique est sans action sur lui, mais un mélange d'acide nitrique lui donne la propriété de l'attaquer. Il se grille facilement à la chaleur rouge. Il se forme d'abord de l'acide sulfureux, ensuite de l'acide tantalique, et en même temps de l'acide sulfurique. Il faut chauffer fortement pour chasser tout l'acide sulfurique; on fait passer un courant d'ammoniaque, quand on veut s'en débarrasser complètement.

L'action de la potasse sur le sulfure de tantale a offert à M. Berzélius un phénomène singulier. En fondant le mélange en vase clos, le sulfure se dissout et l'on obtient une masse de couleur orange. Par l'addition de l'eau, la couleur passe au noir et l'eau contient de la potasse pure. Il s'était produit du tantalate de potasse et du sulfure de

tantale et de potassium qui, en réagissant l'un sur l'autre sous l'influence de l'eau, reproduisent le sulfure de tantale et la potasse.

Acide tantalique.

1997. Le peroxide de tantale, qui joue le rôle d'acide, est incolore, insipide, insoluble dans tous les acides excepté l'acide hydrofluorique. Il ne réagit pas sur les couleurs bleues végétales. Il se combine avec les alcalis et les terres alcalines. Par voie sèche, le charbon le réduit; même par cémentation, à une température blanche, mais le ramène seulement à l'état de protoxide. Le soufre ne le réduit pas; le fer lui enlève son oxigène, et forme un alliage de tantale et de fer.

L'hydrate de tantale est blanc de neige, volumineux, léger. Il rougit les couleurs bleues et se dissout en petite quantité dans l'acide hydrochlorique, son meilleur dissolvant. Par voie humide, il s'unit aux alcalis, et à l'ammoniaque. Les composés produits par la potasse et la soude sont seuls solubles. Il se dissout dans le sel d'oseille bouillant. Cet hydrate contient 10 pour 100 d'eau qu'il perd par la chaleur.

Ainsi que la silice, il ne donne aucune couleur avec les flux. On les distingue au moyen du carbonate de soude. La silice s'y dissout très-bien, tandis que l'acide tantalique se combine sans se dissoudre. Avec le borax, il forme un verre incolore et transparent, qui devient opaque au flamber. Avec le phosphate de soude ammoniacal, il donne un verre incolore qui ne perd pas sa transparence, par le refroidissement.

L'acide tantalique est formé de

2 at. tantale	2305,75	88,49
3 at. oxigène	300,00	11,51
	2605,75	100,00

1998. Les minérais de tantale sont très-rares; le plus commun est le tantalate de fer et de manganèse. Pour en retirer l'acide tantalique, on le pulvérise et on le fond avec 5 à 6 fois son poids de carbonate de soude. On traite la masse par l'eau bouillante qui dissout le tantalate de soude et une grande partie du manganèse à l'état de manganésiate. Ce métal se précipite par l'exposition à l'air. Quand la décoloration est complète, on verse dans la liqueur un acide qui précipite l'acide taltanique. On néglige la petite quantité qui reste dans l'excès d'acide employé.

L'acide tantalique ainsi préparé pourrait contenir des acides stannique et tungstique. M. Berzélius l'en débarrasse en le mettant en digestion avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Les trois acides sont transformés en sulfures, mais ceux d'étain et de tungstène se dissolvent seuls. Le sulfure de tantale, étant bien lavé, se convertit en acide par le grillage ou par l'ébullition avec l'acide hydrochlorique.

Oxide de tantale.

1999. On l'obtient en chauffant au creuset brasqué l'acide tantalique à une bonne chaleur blanche. La masse s'agglutine, se soude et se convertit en protoxide. Le protoxide est gris noir. Sa couleur est à peu près celle du fer. Le culot a quelquefois l'éclat métallique; il est très-dur, presque infusible; broyé, il donne une poussière brunâtre.

L'oxide tantale contient

1 at. tantale	1153,87	92,02
2 at. oxigène	100,00	7,98
	1253,87	100,00

Le protoxide de tantale se trouve dans la nature, en combinaison avec les oxides de fer et de manganèse. Le composé ressemble aux tantalites ordinaires, mais sa poudre

est de couleur cannelle. Sa densité est plus grande et varie de 7,95 à 7,96. Ce minéral, qui se rencontre à Kimito avec du tantalite ordinaire, contient, d'après M. Berzélius :

Oxide de tantale.	83,33
Protoxide de fer.	13,10
Id. de manganèse. .	1,49
Acide stannique.	0,80
Chaux.	0,56
Silice.	0,72
	100,00

TANTALATES.

2000. Les tantalates de potasse et de soude sont seuls solubles et même il faut qu'ils soient avec très-grand excès de base. Leurs dissolutions sont incolores et produisent des réactions alcalines ; les acides forts en séparent l'acide tantalique sans se combiner avec lui. La plupart des réactifs employés seuls ne troublent pas leurs dissolutions ; mais si on ajoute un acide, on obtient un précipité vert avec le cyanure jaune de potassium et de fer et jaune sale avec la teinture de noix de galle.

Les tantalates alcalins s'obtiennent par voie sèche ; les autres par double décomposition. Les tantalates insolubles sont aussi décomposés par les acides. Il reste de l'acide tantalique.

Le tantalate de potasse cristallise, par évaporation, en paillettes nacrées semblables à celles de l'acide borique. Sa dissolution dans l'eau bouillante doit être bien rapprochée, pour qu'elle puisse cristalliser par refroidissement. En l'abandonnant simplement à elle-même, il ne s'y formerait pas de cristaux.

Le tantalate d'ammoniaque est insoluble, blanc, pulvérulent. Il décompose les sels terreux et ceux des quatre dernières sections avec lesquels on le fait digérer. Il s'obtient en versant l'alcali sur l'acide tantalique hydraté.

Yttro-tantale.

2001. Ce minéral contient divers tantalates mêlés ou combinés. Il se trouve dans la carrière d'Ytterby avec le gadolinite. L'yttro-tantale est opaque, raie le verre, possède une densité de 5,4 à 5,8, et fond au chalumeau. On en distingue trois espèces bien tranchées. 1° Un tantalate de chaux et d'yttria mêlé de wolfram. Cette espèce est noire. 2° Un tantalate de chaux et d'yttria. Cette espèce est brune. 3° Un tantalate d'urane et d'yttria. Cette espèce est jaune.

Voici leur analyse par M. Berzélius.

	Noire.	Brune.	Jaune.
Acide tantalique. .	57,00	51,82	60,12
— tungstique. .	8,25	2,60	1,04
Yttria.	20,25	38,50	29,78
Chaux.	6,25	3,26	0,50
Oxide de fer. . . .	3,50	0,55	1,15
Oxide d'urane. . .	0,50	1,12	6,62
Perte.	4,25	2,15	0,79
	100,00	100,00	100,00

Tantalite.

2002. C'est un minéral en cristaux irréguliers, d'une couleur gris bleuâtre ou noire. Sa surface est brillante, sa cassure éclatante, métallique. Il est très-dur, non magnétique. Sa densité est de 7,93. Il contient :

	De Bavière (1).	De Kimito (2).
Acide tantalique. .	75,00	83,2
Oxide de fer. . . .	20,00	7,2
Id. de mangan.	4,00	7,4
Id. d'étain. . .	0,50	0,6
	99,50	98,4

Ce minéral est ordinairement celui dont on retire le tantale.

(1) Brokowsky. (2) Berzélius.

Analyse des matières tantalifères.

2003. On dose le tantale à l'état d'acide ; en partant de son insolubilité dans les acides et de sa solubilité dans les alcalis, qui fournissent des solutions décomposables par les acides.

L'analyse des minérais de tantale n'est pas difficile, quand ils ne contiennent que du fer, de l'yttria et de la chaux ; la présence de l'urane, du tungstène, de l'étain la complique. On traite la matière par un alcali fixe à la chaleur rouge. On peut faire ce traitement par les carbonates au creuset de platine ou par les hydrates au creuset d'argent. L'attaque est difficile et longue. On dissout le résidu dans l'eau ; les métaux acidifiables passent dans la dissolution ; les métaux simplement oxidables restent sur le filtre. On décompose la dissolution par un acide et on obtient la majeure partie de l'acide tantalique. On le retrouve, comme la silice, dans tous les autres produits. Aussi faut-il avoir soin, après les avoir calcinés, de les reprendre par un acide.

L'étain et le tantale se séparent par la digestion dans l'hydrosulfate d'ammoniaque pendant plusieurs jours. L'étain se sulfure et se dissout. Il en est de même du tungstène. On reconnaît au chalumeau s'il y a de l'étain ou du tungstène dans le résidu ; car dans le premier cas le métal est réduit, dans le second il se produit une couleur bleue.

M. Berzélius, pour analyser ou pour traiter les tanta ites, préfère le bisulfate de potasse. On mélange la matière réduite en poudre très-fine avec trois ou quatre fois son poids de bisulfate, et on chauffe au rouge modéré pendant long-temps. Tous les oxides s'unissent à l'excès d'acide du bisulfate, les acides deviennent libres. En traitant par l'eau, les sulfates se dissolvent. Les acides tantalique, stannique et tungstique restent et se séparent au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

CHAPITRE XII.

TITANE. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2004. L'acide titanique fut découvert en 1795 par Klaproth. Déjà néanmoins, on avait quelque notion sur son existence; car Grégor l'avait reconnu et décrit dès 1791, sous le nom de *ménachine*. On a eu long-temps des doutes sur la réduction de l'acide titanique et l'on connaissait à peine le titane, quand ce métal tout-à-fait pur a été rencontré d'une manière inattendue. Wollaston a trouvé le titane à l'état métallique en Angleterre, dans les hauts fourneaux alimentés par la houille et le carbonate de fer. Il se présente disséminé dans des scories de fer, sous forme de petits cubes. Ces cristaux sont très-éclatans, et leur couleur est intermédiaire entre celle du cuivre rouge et du laiton. On les avait confondus avec le sulfure de fer.

Ces cristaux de titane raient le quarz et conduisent l'électricité. Leur formation est curieuse, puisque le métal est fixe et infusible. Leur densité est de 5,3.

Le grillage attaque difficilement le titane; il faut le chauffer au dard extérieur du chalumeau pour le convertir en acide titanique. L'eau régale ne l'attaque qu'avec peine. L'acide nitrique, l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique sont sans action sur lui.

Le borax, le carbonate de soude ne l'oxident que difficilement par voie sèche. Le nitre produit bien quelque effet, mais on réussit mieux avec un mélange de ces trois substances. On obtient des titanates alcalins.

Le titane métallique se prépare avec facilité en décomposant le fluorure de titane et de potassium par le potas-

sium. M. Henry Rose l'a obtenu récemment, en décomposant par le feu, un composé de chlorure de titane et d'ammoniaque qui se forme quand on met ce chlorure en contact avec le gaz ammoniacal. Il se produit de l'azote, de l'hydrochlorate d'ammoniaque et du titane qui se dépose en couches cuivreuses. Dès long-temps, M. Laugier avait obtenu le titane métallique avec sa couleur rouge de cuivre, en décomposant l'acide titanique par le charbon au creuset brasqué, à la chaleur d'une bonne forge.

Le titane métallique s'obtient difficilement pur au moyen du charbon; il reste toujours mêlé de charbon, de protoxide de titane et sans doute de carbure de titane. C'est la formation de ces divers corps qui a si long-temps jeté du doute sur les résultats de ce genre d'expériences. M. Laugier seul avait réellement obtenu le titane métallique.

Protoxide de titane.

2005. L'existence d'un protoxide de titane ne peut guère être mise en doute. La couleur bleue que prennent les flux chargés de titane dans le feu de réduction au chalumeau, et les propriétés de la masse qu'on obtient en décomposant l'acide titanique par le charbon, ne laissent pas d'incertitude à ce sujet.

Le protoxide est d'un noir luisant; sa poussière est noire, tirant sur le bleu. Il paraît que sa véritable couleur est le bleu très-foncé. Il est infusible, inaltérable par la chaleur. Par le grillage, il passe à l'état d'acide titanique.

L'acide hydrochlorique en dissout un peu. La liqueur est bleue. L'acide sulfurique concentré, bouillant, en dissout beaucoup. La dissolution acide est couleur de vin; elle devient d'un bleu intense quand elle est saturée d'oxide. Le seul moyen de neutraliser la dissolution acide, consiste à y verser peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à saturation. Il se forme sans doute un sel double. Traité par l'acide

nitrique et l'eau régale. Le protoxide est changé en acide titanique. L'acide sulfurique bouillant le transforme aussi en grande partie en acide titanique. Les alcalis le font passer à l'état de titanate.

L'hydrate de ce protoxide est d'un beau bleu. On ne peut ni le recueillir, ni le doser; aussitôt qu'il est précipité par les alcalis, il devient blanc en absorbant l'oxigène de l'air.

On se procure facilement le protoxide de titane, au moyen du potassium. On met un morceau de potassium au fond d'un tube et par dessus de l'acide titanique. On chauffe celui-ci d'abord, et on met ensuite le potassium en vapeur. L'action est assez vive. Le potassium disparaît, et il reste une masse noire qui, digérée avec de l'acide acétique faible, donne le protoxide pur. Il faut le laver par décantation avec de l'eau bouillie.

Le protoxide ainsi préparé s'analyserait aisément par sa conversion en acide titanique.

M. Henry Rose admet que le protoxide de titane hydraté peut décomposer l'eau même à froid, ce qui serait fort remarquable. Il l'a obtenu en dissolvant du titanate de potasse dans l'acide hydrochlorique et le décomposant par le zinc. La liqueur devient bleue et finit par se troubler. Il s'y forme un dépôt bleu qui n'a lieu qu'à la longue; mais que l'on peut rendre subit en ajoutant de la potasse ou de l'ammoniaque à la liqueur. Ce précipité passe au blanc en dégageant de l'hydrogène qui ne peut provenir que de la décomposition de l'eau.

2006. *Anatase.* C'est un minéral brun, jaune de miel, quelquefois bleu. Il cristallise en octaèdres à base carrée. Sa pesanteur spécifique est égale à 3,85. Il paraît que c'est du protoxide pur de titane. On le rencontre dans la vallée d'Oysans en cristaux octaèdriques épars dans le granite.

L'anatase est infusible au chalumeau sans addition, mais il fond avec le borax et présente toutes les réactions du titane.

Acide titanique.

2007. Le peroxide de titane joue le rôle d'acide. A la température ordinaire, quand il est pur, il est blanc; mais, chauffé, il devient jaune-citron; et en se refroidissant, il redevient blanc. Il est infusible. La moindre parcelle de fer altère sa couleur et le rend blanc-sale. Sa densité est de 4,2. Il est insipide, insoluble; il ne rougit pas le papier bleu humecté, mais à l'état d'hydrate, il colore en rouge la teinture de tournesol, avec laquelle on le mouille.

Chauffé dans un tube de verre avec du potassium, il se convertit en protoxide. La cémentation le ramène aussi à l'état de protoxide. Mêlé avec le charbon et chauffé à la forge, il se réduit en partie. L'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, le zinc ne l'altèrent pas. Le sulfure de carbone qu'on fait passer sur de l'acide titanique chauffé au rouge le convertit en sulfure.

A l'état d'hydrate et en suspension dans l'eau, il traverse les filtres. Cet effet est d'autant plus marqué que l'eau est plus pure. On obvie en partie à cet inconvénient, en ajoutant à l'eau du sel ammoniac. L'acide hydrochlorique le dissout, mais il ne faut pas l'employer bouillant; car alors la combinaison se détruit, et l'acide titanique se précipite. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; mais l'acide titanique calciné n'y est pas soluble. Même quand il a été seulement desséché, l'acide titanique demande, pour se dissoudre, de grandes quantités d'acide. L'acide titanique donne par voie sèche des composés à proportions définies avec les bases; il se combine plus difficilement avec elles par voie humide. L'hydrate se combine mieux avec les alcalis.

On obtient cet hydrate en décomposant un titanate par un acide fort. Il est blanc, gélatineux comme l'alumine. En se desséchant, la matière prend du retrait sans se fen-

diller. Sa cassure est vitreuse, translucide, et ressemble à celle de la gomme arabique. Calciné, il donne une poudre blanche.

Il existe la plus grande analogie entre l'acide titanique naturel et l'oxide d'étain. Tous deux cristallisent de la même manière, s'unissent mal aux acides et bien aux alcalis. Il est difficile d'avoir de l'acide titanique privé de fer. On peut y parvenir toutefois, en faisant usage des méthodes exposées plus loin. L'acide titanique contient, suivant M. H. Rose :

Titane.	61
Oxigène.	39
	100

2008. *Ruthile*. C'est un des minérais de titane à la fois le plus riche et le plus commun. Il existe dans les terrains anciens où on le trouve en longs prismes dans le quarz et le granite. Il se rencontre aussi dans les terrains d'alluvion en cristaux cannelés, courts et roulés. Il cristallise en prismes à base carrée. Sa couleur en masse est d'un brun-rouge; en poudre, elle est café au lait; bien nettoyé, il est jaune de miel. Il a l'éclat métallique. Le ruthile de Limoges, analysé par M. Henri Rose, contient :

Acide titanique.	98,47
Peroxide de fer.	1,53
	100,00

L'analyse du ruthile ne peut se faire qu'après l'avoir attaqué au creuset par les alcalis. L'acide hydrochlorique est sans action sur lui. Il est probable que le ruthile contient des quantités variables de fer, au moins, il me semble que dans la préparation du chlorure de titane, la quantité de chlorure de fer produite est souvent plus forte que celle qui devrait se former d'après l'analyse citée plus haut.

Le ruthile de Limoges contient quelquefois du manganèse. Il est évident du reste, que c'est de l'acide titanique presque pur. On extrait toujours l'acide titanique de ce minéral. La méthode suivante, une de celles que M. Henry Rose a fait connaître, me paraît la plus sûre. Plus loin nous en indiquerons d'autres qui sont utiles comme moyens analytiques.

2009. On fait fondre le ruthile réduit en poudre dans un creuset métallique avec trois fois son poids de carbonate de potasse. On pile la masse et on la lave à l'eau bouillante aiguisée d'acide hydrochlorique pour en séparer l'excès de carbonate de potasse. Il reste un résidu blanc qui est du titanate acide de potasse.

On fait digérer ce résidu avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès. Le peroxide de fer se transforme en proto-sulfure, l'acide titanique n'éprouve aucune altération. Si la matière contient de l'étain, celui-ci se transforme en sulfure qui se dissout. On lave de nouveau la matière et il reste un mélange de titanate acide de potasse et de sulfure de fer. On la met en digestion avec de l'acide hydrochlorique faible qui dissout très-bien le sulfure de fer. A la vérité, un peu d'acide titanique se dissout. On néglige la portion dissoute et l'on met le titanate de potasse en digestion avec de l'acide hydrochlorique concentré et tiède. Tout finit par se dissoudre. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pour ramener à l'état de protoxide les traces de fer qu'elle contient encore. On chasse l'excès de ce gaz par l'ébullition, et on ajoute de l'ammoniaque peu à peu. L'acide titanique se dépose le premier. On rejette les dernières portions du précipité. Du reste, les moyens par lesquels on se procure l'acide titanique pur sont tous si longs, si dispendieux et si pénibles, que l'on trouverait toujours plus simple d'avoir recours à la décomposition du chlorure de titane par l'eau, si ce chlorure n'était pas souvent mélangé de chlorure de

silicium, en sorte qu'il donne un acide mêlé lui-même de silice.

Chlorure de titane.

2010. On obtient ce chlorure en faisant passer du chlore sec dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et renfermant du ruthile en poudre fine mêlé avec son poids de charbon calciné. On adapte au tube une allonge et un récipient qu'on entoure de glace. Il se forme du perchlorure de fer qui se solidifie dans l'allonge. Le chlorure de titane se rend dans le récipient où il se condense; il se dégage beaucoup d'oxide de carbone.

Le chlorure de titane ainsi préparé contient un excès de chlore et du perchlorure de fer en suspension. On les sépare l'un et l'autre en le distillant dans une petite cornue avec du mercure bien sec. Le chlorure de titane s'obtient aussi directement, au moyen du chlore sec et du titane métallique.

Quand le chlorure de titane contient un excès de chlore, il est jaune; mais quand il en est bien purgé, il devient tout-à-fait incolore. C'est un liquide excessivement fumant et comparable sous ce rapport à l'acide fluo-borique. Il n'entre pourtant en ébullition qu'à la température de 135°. Il est plus pesant que l'eau. La densité de sa vapeur est égale, par expérience, à 6,836. On peut le distiller sur le potassium.

Henri Rose a trouvé pour la composition du chlorure de titane :

Titane.	25,5
Chlore.	74,5
	100,0

Quand on abandonne ce chlorure à l'air, il en attire peu à peu l'humidité et donne une dissolution transparente. Mais si on le verse tout-à-coup dans l'eau, il y a

dégagement très-considérable de chaleur et la dissolution devient laiteuse sur-le-champ, par suite du dépôt de l'acide titanique. Ces propriétés expliquent le phénomène que l'on observe dans les réactions des acides hydrochlorique et titanique. L'acide titanique hydraté se dissout à froid dans l'acide hydrochlorique. La dissolution est sans couleur, transparente; mais l'ébullition y détermine un dépôt d'acide titanique. Cette liqueur étendue d'eau donne un précipité. Il est très-difficile de la conserver long-temps, sans qu'elle se trouble et alors l'acide titanique se précipite entièrement.

Fluorure de titane.

2011. Quand on verse de l'acide hydrofluorique sur de l'acide titanique hydraté ou même calciné, celui-ci s'échauffe et finit par se dissoudre. Il se produit un hydrofluate de fluorure de potassium.

La dissolution donne des cristaux par évaporation. Cette combinaison joue le rôle d'acide, se combine avec les fluorures alcalins et forme des fluorures doubles. Celui de potassium cristallise en écailles.

Sulfure de titane.

2012. M. Henri Rose le prépare au moyen du sulfure de carbone. On place de l'acide titanique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et on fait passer au travers de celui-ci un courant de sulfure de carbone en vapeur.

Le sulfure de titane est pulvérulent et acquiert l'éclat métallique et la couleur du cuivre jaune par le plus léger frottement. Sa couleur est d'un vert foncé, quand il n'a pas été bruni. Il brûle à la chaleur rouge au contact de l'air avec une flamme bleuâtre. Il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide titanique, et quand il est pur, il devient d'un très-beau blanc. L'acide nitrique, l'eau régale, la potasse et la soude l'attaquent facilement. En le faisant

bouillir avec une dissolution de potasse, on obtient un sulfure de potassium et du titanate acide de potasse.

Le sulfure de titane contient au moins la moitié de son poids de soufre. Mais il n'est jamais pur et on y retrouve toujours de l'acide titanique non altéré.

Sels de titane.

2013. Les sels de titane sont peu permanens, si l'on peut même donner le nom de sels aux combinaisons que l'acide titanique produit avec les acides puissans. M. Henri Rose les considère comme des acides doubles. Quoi qu'il en soit, l'acide titanique même en très-grand excès, ne sature jamais les acides. Les combinaisons de ce genre sont incolores ou un peu jaunes. Elles sont presque toujours louches ou du moins se troublent à 60 degrés; la plupart sont décomposées par la chaleur de l'ébullition; l'acide titanique se sépare.

Les alcalis et les carbonates alcalins donnent avec ces dissolutions un précipité blanc de titanate acide de l'alcali. Le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en rouge-brun. La dissolution de noix de galle y forme un précipité abondant de même couleur ou rouge de sang. L'étain rend la liqueur bleue ou violette. Cet effet devient rapide en favorisant l'action du métal par quelques gouttes d'acide hydro-chlorique. Le zinc produit le même effet; la dissolution étant ensuite abandonnée à elle-même, on voit se former un dépôt bleu. On ignore si c'est un protoxide hydraté ou une combinaison de cet hydrate avec l'oxide du métal précipitant.

Quand on a dissous du titanate de potasse dans de l'acide hydrochlorique, la liqueur est troublée et précipite en blanc par les acides sulfurique, arsénique, phosphorique, oxalique et tartrique. Les précipités se redissolvent tant dans un excès de ces acides que dans un excès de la dissolution hydrochlorique.

Les acides nitrique, acétique et succinique ne précipitent dans aucun cas cette dissolution, et se comportent donc tout autrement que les précédens.

2014. Le précipité formé par l'acide sulfurique est très-difficile à sécher. Il attire fortement l'humidité de l'air. Il rougit fortement le tournesol. Quand on chauffe cette matière, l'acide sulfurique s'en dégage vers la chaleur rouge avec l'eau.

L'acide sulfurique se combine avec l'acide titanique hydraté. En évaporant la liqueur, il se dégage beaucoup d'acide sulfurique, mais le résidu en retient. En calcinant au blanc, l'acide sulfurique est chassé totalement et laisse un oxide très-divisé. La dissolution concentrée, laisse à la longue déposer beaucoup d'acide titanique combiné avec un peu d'acide sulfurique; le même effet se produit en ajoutant de l'eau. L'acide sulfurique, mis peu à peu sur un titanate, produit un composé analogue insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts. Le composé formé en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution hydrochlorique de titane contient :

Acide titanique.	76,7
Acide sulfurique	7,6
Eau.	15,7
	100,0

Les combinaisons formées par les acides phosphorique et arsénique sont insolubles. Elles s'obtiennent en versant dans la dissolution de chlorure de titane, des phosphates et arséniates alcalins, ou les acides phosphorique et arsénique. Ces composés sont solubles dans les acides phosphorique et arsénique. Ils ressemblent à l'alumine en gêlée et prennent par la dessication l'aspect de la gomme arabique.

L'acide oxalique, l'acide tartrique produisent des combinaisons analogues. Celle qui se forme au moyen de l'a-

cide tartrique est remarquable en ce que l'ammoniaque et les alcalis en général n'en précipitent pas l'acide titanique.

2015. On ignore si la silice se combine avec l'acide titanique, ou si elle ne fait que se mélanger avec lui; mais il existe incontestablement des silicates doubles. Les silicates alcalins et l'acide titanique se combinent facilement par voie sèche et forment des silico-titanates insolubles.

Le silico-titanate de potasse s'obtient en traitant la silice, l'alcali et l'acide titanique par la chaleur. Cette combinaison est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

En fondant la silice et l'acide titanique avec le carbonate de soude, il se produit aussi du silico-titanate de soude. On lave avec de l'eau, l'excès de silice se dissout dans l'excès d'alcali, et on obtient un résidu insoluble, qui est le silico-titanate de soude.

Le sphène est un composé naturel de ce genre.

2016. *Sphène* (titane silicéo-calcaire). Disséminé dans les roches primitives, ce minéral se présente en cristaux un peu grisâtres ou bruns. Ce sont des tétraèdres ou des octaèdres rhomboïdaux, souvent hémitropes.

Dans ce minéral, l'acide titanique et la silice contiennent la même quantité d'oxigène. La chaux ne contient que le tiers de l'oxigène des acides. C'est au moins ce qui résulte de l'analyse faite par M. Cordier qui a trouvé dans le sphène

Acide titanique. . .	33	= 13,2	oxig.
Silice	28	= 14,5	*id.*
Chaux.	32	= 9,9	*id.*
	93		

Ce minéral avait aussi été désigné sous le nom de *nigrine*. Mais la variété ainsi nommée contient de l'oxide de fer.

2017. *Sels de protoxide.* Les sels acides à base de pro-

toxide de titane sont rouges, les sels avec excès d'oxide sont bleus ou noirs.

Les précipités formés par les carbonates dans les dissolutions de protoxide de titane sont bleus. Ces sels humides prennent une couleur canelle à l'air, et dans l'eau ils passent au vert; tous les sous-sels sont insolubles. Les sels solubles sont en général extrêmement acides.

Le proto-sulfate acide est rouge de vin; saturé de base, il est bleu. Au contact de l'eau, il se décolore et se change en une combinaison d'acide titanique et sulfurique.

Titanates.

2018. Quand on traite l'acide titanique au creuset par deux parties d'alcali ou par trois parties d'un carbonate alcalin, la masse entre en fusion et se sépare en deux couches bien distinctes; la couche supérieure est la soude ou la potasse en excès, la couche inférieure est le titanate alcalin. Avec des proportions convenables d'alcali ou plutôt avec un excès de celui-ci, on peut obtenir le titanate neutre. Ces titanates sont insolubles dans l'eau, quand ils sont neutres. Ils sont décomposés par l'eau bouillante en titanates acides et sous-titanates. Les titanates neutres se dissolvent dans l'acide hydrochlorique. Il est très-difficile d'en séparer la base; on ne peut les décomposer qu'en les dissolvant totalement dans l'acide hydrochlorique; l'ammoniaque et le carbonate précipitent l'acide titanique de cette dissolution ou du moins en précipitent un titanate acide d'ammoniaque qui se décompose par la chaleur en laissant de l'acide titanique.

Dans les titanates neutres l'acide contient deux fois l'oxigène de la base.

2019. *Titanate de potasse.* On obtient le titanate neutre de potasse, en fondant une partie d'acide titanique avec trois parties de carbonate de potasse. Le titanate forme la

couche inférieure et l'excès de carbonate la couche supérieure.

Quand on met ce titanate en contact avec de l'eau, il est décomposé. La liqueur passe claire, tant qu'il y a un sel en dissolution dans l'eau, mais elle devient laiteuse dès que l'eau est pure. Le dépôt blanc qui reste après la réaction de l'eau est un titanate acide formé de

Acide titanique. . .	82
Potasse.	18
	100

Il est probable que le sel analysé contenait un excès d'acide titanique non combiné.

Mis en contact avec l'acide hydrochlorique, ce titanate lui cède une partie de sa base et se convertit en un titanate plus acide et insoluble qui contient :

Acide titanique. . .	91,3
Potasse.	8,7
	100,0

2020. *Titanate de soude*. Les titanates de soude présentent aussi trois degrés de saturation, mais leur composition est plus régulière. Le titanate neutre s'obtient comme celui de potasse. D'après M. Henri Rose, il est formé de

Acide titanique . .	58	=	23,2	oxig.
Soude.	42	=	10,7	id.
	100			

Le titanate acide de soude obtenu en décomposant le sel précédent par l'eau est un quadri-titanate formé de

Acide titanique. .	75	83,2	=	33,2	oxig.
Soude.	15	16,8	=	4,2	*id.*
Eau.	10				
	100	100,0			

Le titanate plus acide encore qui se forme en traitant le sel précédent par l'acide hydrochlorique se compose de

Acide titanique. . . .	96,4	=	38	oxig.
Soude.	3,6	=	0,9	*id.*
	100,0			

L'acide contient donc ici quarante fois plus d'oxigène que la base, ou vingt fois plus que dans les titanates neutres. S'il reste quelque incertitude sur le poids atomique du titane, il y en a peu sur la composition des titanates, qui me paraît bien établie par les expériences de M. Henri Rose.

Titanate de fer.

2021. La nature présente diverses combinaisons ou mélanges qui méritent ce nom. La première qui ait été observée fut nommée *ménakanite*, parce qu'elle fut trouvée dans la vallée de Menakan en cornouailles. Ce minéral s'y rencontre avec des sables d'alluvion, en grains roulés, accompagnés de télésie, de felspath, d'amphibole. Ce minéral est noir de jais, éclatant. Sa pesanteur spécifique est égale à 4,4. C'est un titanate de protoxide de fer.

Voici quelques analyses de ménakanite.

	Klaproth.	Lampadius.	Chenevix.
Acide titanique. . . .	45,25	43,5	40
Oxide de fer.	51,00	50,4	49
Oxide de manganèse.	0,25	0,9	0
Silice.	3,50	3,3	11
Alumine.	0,00	1,4	0
	100,00	99,5	100

On a donné le nom d'*isérine* à un minéral probablement identique avec le précédent.

Pour analyser l'isérine, M. Henri Rose le réduit en poudre et place la matière au contact de l'acide hydrochlorique concentré. Elle blanchit. Le résidu se compose

d'acide titanique pur. La dissolution contient du fer et du titane que l'on sépare par les moyens indiqués plus loin. Voici la composition de ce minéral.

	Isérine magnétiq.	Isérine moins magnétiq.	
Protoxide de fer. .	49,88	47,42	= 10,5 oxig.
Acide titanique. .	50,12	52,58	= 21,0 id.
	100,00	100,00	

Il est évident que l'isérine est un titanate neutre de fer. Il en est de même sans doute du ménakanite, mais les échantillons analysés paraissent moins purs.

Ce titanate se rencontre fréquemment avec du fer oxidulé. Il est alors connu sous le nom de fer titané. On peut regarder le fer titané, comme un mélange de titanate de fer et d'oxidule de fer plus ou moins faciles à séparer au moyen de l'aimant.

Les variétés très-magnétiques contiennent beaucoup d'oxidule de fer ; celles qui le sont peu se confondent avec le ménakanite ou l'isérine.

Voici quelques analyses de fer titané peu magnétique :

	Egersund en Norwège.	Bodenmais.	Oural.
Protoxide de fer. . .	51	49,0	53,0
Acide titanique. . .	49	49,0	47,0
Silice.		2,0	
	100	100,0	100,0

Il est évident que ce n'est pas autre chose que le titanate neutre de protoxide de fer.

Voici maintenant quelques analyses de fer titané plus ou moins fortement magnétique.

	Puy en Valay.	Ténériffe.	St-Ouay.
Acide titanique	10,0	14,8	8,0
Oxidule de fer.	87,0	79,2	86,0
Oxide de manganèse. .	3,0	1,6	2,0
Alumine.	0,0	0,8	1,0
	100,0	96,4	97,0

Analyse des matières titanifères.

2022. Le titane se dose toujours à l'état d'acide titanique. Cet acide possède à l'état d'hydrate la propriété de se dissoudre dans l'acide hydrochlorique dont il se sépare par l'ébullition. C'est un moyen dont on tire souvent parti.

Quand l'acide titanique est uni à des oxides des deux premières sections, les procédés d'analyse ressemblent à ceux auxquels on a recours pour analyser les silicates.

S'il s'agit de séparer l'acide titanique de l'oxide de fer, l'analyse est plus difficile. Quand la matière est soluble dans l'acide hydrochlorique, on la dissout à l'aide d'une légère chaleur. Quand elle est insoluble, on la traite d'abord au creuset par un alcali, puis on dissout la masse dans l'acide hydrochlorique. Dans tous les cas on a un mélange de chlorure de titane et de chlorure de fer. On la décompose par l'ammoniaque qui précipite de l'acide titanique et de l'oxide de fer. On lave le précipité et on le met en digestion avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque. L'acide titanique reste intact; le fer se transforme en sulfure. On lave la matière et on la traite par l'acide hydrochlorique bouillant qui dissout le sulfure de fer sans toucher à l'acide titanique. On recueille celui-ci sur un filtre et on sépare le fer de sa dissolution.

M. Rose, qui s'était servi de ce procédé, l'a modifié d'une manière qui le rend très-exact. Dans la dissolution des deux chlorures, on ajoute de l'acide tartrique jusqu'à ce qu'elle ne soit plus précipitée par l'ammoniaque. On y met ensuite un excès d'ammoniaque. On précipite alors le fer par l'hydrosulfate d'ammoniaque et on recueille le précipité sur un filtre. La liqueur évaporée et le résidu calciné, on a l'acide titanique mêlé des cendres que pourrait laisser l'acide tartrique. On en tient compte. Le sulfure de fer est ensuite converti en peroxide de fer pour la pesée.

Pour séparer l'acide titanique de la silice, on attaque le tout dans un creuset par les alcalis. On dissout dans l'acide hydrochlorique et on évapore à sec. La masse reprise par l'eau laisse l'acide titanique et la silice pour résidu. L'acide hydrochlorique concentré et tiède ne dissout que l'acide titanique. Le lavage par l'eau contiendrait les chlorures non décomposables par l'évaporation, que la matière analysée aurait pu fournir.

L'étain et le titane se séparent en les supposant en dissolution à l'aide d'un excès d'ammoniaque qui les précipite et d'un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque qui n'altère pas l'acide titanique et qui transforme au contraire l'étain en un sulfure qu'il dissout.

CHAPITRE XIII.

Tellure. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2023. Sous le nom *d'or problématique*, *d'or paradoxal*, *d'or blanc*, les chimistes désignèrent long-temps une combinaison d'or et de tellure qui se rencontreen Transylvanie. Sa nature était demeurée inconnue, ainsi que l'exprime son nom, jusques vers l'année 1782, époque où Muller y découvrit le tellure. Ce métal est trop cher pour qu'on ait pu le soumettre à des épreuves bien multipliées, aussi son histoire laisse-t-elle quelque chose à désirer. Pendant long-temps, on ne l'a trouvé qu'en Transylvanie. Aujourd'hui ce rare métal a été reconnu dans l'Oural, ce qui permet d'espérer qu'il deviendra plus abondant dans le commerce.

Le tellure est blanc bleuâtre, d'une couleur intermédiaire entre celle du zinc et celle du plomb. Il est lamelleux. Sa surface est étoilée comme celle de l'antimoine.

Il a beaucoup d'éclat. C'est un métal très-cassant, facile à pulvériser. Sa densité est de 6,115 ou de 6,137.

Le tellure entre en fusion à une température un peu plus élevée que le point de fusion du plomb. Il se volatilise facilement, à peu près comme le cadmium.

Chauffé au chalumeau, il brûle avec une flamme d'un bleu vif dont les bords sont verts. Il se volatilise en une fumée blanche, qui répand une odeur de radis. Il paraît que cette odeur est due, au moins en partie, à la présence de quelques traces de sélénium dans les minérais de tellure. Magnus a trouvé que le tellure exhalait seulement une odeur acide quand il était bien pur.

La place du tellure dans l'ordre naturel est très-incertaine. Il se rapproche des métaux par les propriétés extérieures, par les caractères de son oxide qui joue le rôle de base faible; mais c'est de tous les métaux celui qui conduit le plus mal l'électricité, ce qui tend à le rattacher aux corps non métalliques. Il se confond, pour ainsi dire, avec ces derniers, par la propriété remarquable qu'il possède de former un composé gazeux et acide avec l'hydrogène, par le rôle qu'il joue à l'égard des métaux qu'il convertit en tellurures parfaitement semblables aux sulfures.

Il serait donc aussi rationel et peut-être plus, de placer le tellure à côté du soufre, que de le laisser parmi les métaux. Il paraît avoir avec ce corps les mêmes rapports que l'arsenic à l'égard du phosphore et de l'azote.

2024. Klaproth a donné le nom de tellure natif, à une mine de tellure qui renferme, en effet, peu de métaux étrangers. C'est la plus rare de toutes. Il est probable que c'est un mélange de tellure avec des proportions variables de divers tellurures métalliques. Le tellure natif possède l'éclat métallique à un très-haut degré. Sa couleur est intermédiaire entre celle du plomb et celle de l'étain. Sa surface est souvent rougeâtre ou grise. Il se trouve disséminé

en grains fins dans une gangue quarzeuse. Il s'y présente rarement en masse, et alors celle-ci est formée de grains cristallisés, à cassure feuilletée.

Voici l'analyse d'une variété très-pure:

Tellure. . . .	92,55
Fer.	7,20
Or	0,25
	100,00

Pour analyser cette mine, on la traite par l'eau régale. La gangue n'est pas attaquée. L'or, le fer et le tellure se dissolvent. On ajoute à la liqueur, la quantité d'eau qu'elle peut supporter sans se troubler. On y verse un excès de potasse qui précipite tout le fer et une portion de l'or. L'acide tellurique et le reste de l'or se dissolvent. On filtre. On reprend le précipité par l'eau régale et on verse dans la dissolution qui en résulte un léger excès de nitrate de protoxide de mercure. Le précipité qui se forme contient tout l'or et le donne pur, quand on l'a débarrassé du mercure et du calomel par la calcination. On verse ensuite dans la liqueur un excès de potasse qui précipite le protoxide de fer et le reste du mercure, à l'état de protoxide ou de peroxide. On calcine pour chasser les produits mercuriels et on pèse le peroxide de fer.

Le tellurate de potasse obtenu d'abord, peut être décomposé par une addition ménagée d'acide hydrochlorique. L'acide tellurique se dépose. On le dessèche et on le chauffe dans une petite cornue, après l'avoir mélangé avec un dixième de son poids de charbon. On obtient ainsi un culot de tellure au fond de la cornue et quelques gouttelettes de ce métal dans le col. Comme la réduction s'opère presque toujours avec une sorte d'explosion qui projette une partie de la matière, il vaut mieux doser le tellure, à l'état d'acide tellurique ou bien le précipiter de sa dissolution acide à l'état métallique par le zinc.

Acide hydro-tellurique.

2025. Le tellure possède la propriété remarquable de s'unir à l'hydrogène et de constituer un véritable acide analogue à l'hydrogène sulfuré. On obtient l'acide hydro-tellurique, quand on traite un tellurure alcalin ou même des tellurures de zinc ou d'étain par l'acide sulfurique ou par l'acide hydrochlorique.

L'acide hydro-tellurique est incolore. Son odeur se rapproche de celle du gaz hydrogène sulfuré. Il brûle avec une flamme bleuâtre et se transforme en eau et en acide tellurique. Le chlore le décompose immédiatement et se transforme en acide hydrochlorique et en chlorure de tellure.

L'acide hydro-tellurique, mis en contact avec les dissolutions des trois dernières sections, les précipite souvent. Il forme de l'eau et un tellurure insoluble. Il ne précipite pas les dissolutions des sels des trois premières sections, mais mis en contact avec leurs oxides, il fournit encore de l'eau et des tellurures.

D'après Richter, on obtiendrait un composé solide formé d'hydrogène et de tellure en décomposant l'eau au moyen d'une pile dont le pôle négatif est terminé par un fragment de ce métal. Il se détache du tellure une poudre floconneuse brune, qui n'est que du métal très-divisé. C'est cette poudre que Richter considérait comme un hydrure.

Oxide de tellure ou acide tellurique.

2026. C'est un composé blanc jaunâtre, fusible à une température peu élevée et capable de cristalliser en masse étoilée de couleur jaune-paille, par le refroidissement. Il peut se volatiliser, mais seulement à une température rouge assez élevée.

Le charbon le réduit si facilement que la réaction s'o-

père avec une espèce d'explosion. Traité au chalumeau sur le charbon, ce composé se réduit avec violence et colore la flamme en vert sur les bords. Quand on chauffe, au contraire, l'oxide de tellure dans un tube de verre, il se volatilise en partie, mais une portion considérable fond seulement et se rassemble en gouttelettes transparentes.

On prépare l'oxide de tellure, en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, évaporant la liqueur et décomposant au feu le nitrate formé. Cet oxide contient

1 at. tellure	403,2	80,13
1 at. oxigène	100,0	19,87
	503,2	100,00

L'oxide de tellure appartient à la classe des oxides indifférens. Il joue le rôle de base avec les acides forts et celui d'acide avec les bases puissantes. Aussi, quand on précipite un sel de tellure par un alcali, obtient-on toujours un tellurate alcalin qui se précipite en poudre blanche. Les combinaisons de l'oxide de tellure avec les acides et celle qu'il produit avec les bases ont été peu étudiées.

Chlorure de tellure.

2027. Le chlorure de tellure s'obtient en mettant ce métal en contact avec le chlore. L'action est subite; le métal prend feu et se convertit en chlorure de tellure. Ce composé est blanc, demi-transparent, volatil et cristallisable. L'eau le décompose; elle en précipite un oxi-chlorure blanc.

On peut préparer le chlorure de tellure, en dissolvant l'acide tellurique dans l'acide hydrochlorique concentré, ou bien en dissolvant le métal dans l'eau régale. Ces dissolutions précipitent par l'eau, mais il reste toujours quelques traces de tellure dans la liqueur. On peut précipiter tout le métal sous forme d'oxichlorure, en substituant l'alcool à l'eau.

Le phosphore décompose les dissolutions de chlorure de tellure. Ce métal se précipite en lamelles cristallines sur le bâton de phosphore. L'étain et l'antimoine en opèrent aussi la décomposition à froid ; à plus forte raison le zinc et le fer.

L'acide sulfureux réduit à l'aide de l'ébullition, le chlorure de tellure à l'état métallique. On emploie ordinairement du sulfite d'ammoniaque et de l'acide hydrochlorique pour opérer cette réduction dans les analyses.

Le chlorure de tellure contient

1 at. tellure	403,2	47,7
2 at. chlore	442,6	52,3
	845,8	100,0

Iodure de tellure.

On l'obtient directement. Ce composé se dissout dans l'eau, qu'il colore en rouge pourpre foncé. Il peut former des iodures doubles.

Sulfure de tellure.

2028. Parties égales de tellure et de soufre donnent par la fusion une masse de la couleur du plomb. En la soumettant à la chaleur dans une cornue, on obtient du soufre et un peu de tellure qui passent ensemble dans le col et s'y condensent en un produit brun et dense. Au fond de la cornue, se trouve du tellure presque pur, en masse poreuse, demi-fondue, douée de l'éclat métallique et de couleur gris d'acier. Il paraît qu'en chauffant plus fortement, on dégage tout le soufre et que le tellure reste pur.

Pour avoir du sulfure de tellure en proportions définies, il faut donc avoir recours à l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxide de tellure ou les sels de tellure. On obtient alors un précipité brun noir. Celui-ci joue le rôle d'acide. La potasse, la soude, l'ammoniaque même le dissolvent en formant des sulfures doubles. Toutefois, l'am-

moniaque ne l'attaque, qu'autant qu'on l'emploie concentré et que le sulfure est à l'état d'hydrate.

Ce sulfure se dissout dans les sulfures alcalins et chasse l'hydrogène sulfuré des hydrosulfates de sulfure.

Séléniure de tellure.

On l'obtient directement. Il possède l'éclat métallique, entre facilement en fusion, se volatilise sans s'altérer et se convertit par le grillage en sélénite de tellure.

Tellurïures.

2029. Les combinaisons que le tellure produit avec les métaux mériteraient une grande attention, à cause de leur analogie avec les sulfures.

Les telluriures de la première section se dissolvent dans l'eau et la colorent en rouge vineux. Ils paraissent indécomposables au feu et se convertissent en tellurates par le grillage. Les acides les décomposent sur-le-champ et en dégagent de l'acide hydrotellurique, par la décomposition de l'eau. L'air altère rapidement leurs dissolutions, qui se recouvrent presque aussitôt d'une couche mince de tellure. Le chlore les décompose, met d'abord du tellure en liberté et le convertit ensuite en chlorure de tellure. Le brôme et l'iode agissent de la même manière. On a peu étudié l'action des oxides alcalins sur le tellure. Il paraît cependant, qu'en faisant bouillir une dissolution de potasse avec du tellure, il se forme à la fois du telluriure de potassium et du tellurate de potasse. De telle sorte, que la liqueur se colore en rouge vineux, et qu'étant traitée par un acide, elle se convertit en un sel de potasse et en tellure pur; l'hydrogène telluré naissant et l'oxide de tellure ayant réagi l'un sur l'autre et ayant produit de l'eau et du tellure.

Les telluriures de la seconde section ne peuvent exister qu'à l'état sec. L'eau les transforme sur-le-champ en oxi-

des et en hydrogène telluré qui se dégage. Les acides produisent le même effet.

Ceux de la troisième section sont insolubles. L'eau ne les décompose pas, mais les acides étendus d'eau en dégagent de l'hydrogène telluré.

Ceux des trois dernières sections sont insolubles et ne se laissent attaquer que par les acides oxigénans. Le tellure se transforme alors en un sel de tellure.

Tous ces composés sont d'ailleurs attaqués par le chlore qui offre le meilleur moyen de les analyser.

Telluriure de potassium.

2030. Le tellure s'unit au potassium avec dégagement de chaleur et de lumière. On peut former aussi ce composé en chauffant dix parties d'oxide de tellure, deux de potasse et une de charbon. La masse entre en ignition avant la chaleur rouge.

Ce composé est fusible au-dessous du rouge. Il se dissout dans l'eau et la colore en rouge pourpre.

Telluriure d'aluminium.

2031. Wöehler l'a obtenu directement. Si on essaye d'unir ces deux métaux, préalablement réduits en poudre, la combinaison s'opère avec explosion. On a donc soin d'opérer sur du tellure en fragmens.

Ce composé est noir, métalloïde, cassant. Il décompose l'eau avec violence, forme de l'alumine et de l'hydrogène telluré qui se dégage.

Telluriure de glucinium.

Ces deux métaux se combinent sans dégagement de lumière. Le composé est une poudre grise qui se comporte comme le telluriure d'aluminium.

Telluriure de plomb.

2032. Il a été reconnu récemment dans des masses de

telluriure d'argent, que l'on a trouvé dans l'altaï. Il est en masse compacte, de couleur d'étain; il a l'éclat métallique et se pulvérise facilement. Sa densité est de 8,159. Chauffé au chalumeau, il colore la flamme en bleu; le telluriure de plomb se volatilise et forme sur le charbon un anneau d'aspect métallique. Il contient

Tellure . .	38,37	2 at.	37,51
Plomb. . .	60,35	1 at.	62,49
Argent . .	1,28		100,00
	100,00		

M. Gustave Rose en a fait l'analyse par un procédé très-simple. Il dissout le minéral dans l'acide nitrique. Il précipite de la dissolution, l'argent au moyen de l'acide hydrochlorique. Il sature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque et il y ajoute un excès d'hydrosulfate d'ammoniaque. Le sulfure de plomb se dépose et peut être recueilli; celui de tellure demeure dissous.

Pour doser ce tellure, M. Rose précipite le sulfure par l'acide hydrochlorique, et le décompose ensuite à l'aide de l'eau régale. Il faut détruire tout l'acide nitrique de la dissolution; on la fait bouillir, à cet effet, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique tant qu'il s'en dégage du chlore. Le chlorure étant pur et acide, on y verse du sulfite d'ammoniaque et on fait bouillir. L'acide sulfureux ramène le tellure à l'état métallique. On recommence deux ou trois fois cette opération, et alors la liqueur est entièrement dépouillée de tellure. Celui-ci peut être recueilli et pesé.

Telluriure de mercure.

Klaproth a essayé sans succès de combiner le mercure et le tellure.

Telluriure d'argent.

2033. La découverte de ce minéral est un des résultats du voyage de M. de Humboldt, en Sibérie. On en a trouvé

deux masses du volume d'un pied cube environ, dans la mine de Sawodinski près du fleuve de Buchtarma. Il est accompagné du telluriure de plomb qu'on vient de décrire.

Ce minéral n'est pas cristallisé, mais en masse à gros grains privés de tout clivage. Sa couleur est intermédiaire entre le gris du plomb et celui de l'acier. Il a beaucoup d'éclat métallique. Il est malléable, mais moins que le sulfure d'argent. Il est plus dur que ce dernier. Sa densité est égale à 8,4 ou 8,5.

Ce minéral se rencontre dans une gangue schisteuse, verdâtre. Il est accompagné de pyrite cubique, de pyrite cuivreuse, de blende noire en petites quantités. Il contient davantage de telluriure de plomb.

Au chalumeau, il fond en un globule noir, duquel s'échappent une foule de dendrites d'argent, au moment où il se fige. Fondu avec du carbonate de soude, il laisse de l'argent pur. Il contient

Tellure . .	36,92	2 at.	37,37
Argent . .	62,42	1 at.	62,63
Fer. . . .	0,24		100,00
	99,58		

M. G. Rose en a fait l'analyse en le dissolvant dans l'acide nitrique bouillant. On précipite l'argent au moyen de l'acide hydrochlorique. On réduit le tellure au moyen du sulfite d'ammoniaque, en observant les précautions indiquées plus haut. Enfin, on sépare le fer par l'ammoniaque en excès.

Tellure graphique.

2034. Ce minéral, connu autrefois sous le nom *d'or graphique*, se rencontre dans la mine de François, à Offenbanya en Transylvanie.

Le tellure graphique est d'un blanc d'étain tirant sur le jaune. Il possède l'éclat métallique. Il est cristallisé en petits prismes aplatis, tellement liés ensemble qu'ils paraissent former des caractères turcs. C'est de là que vient son nom. Le tellure graphique est disséminé dans les cavités et les fentes d'un porphyre argileux sur du quarz gris.

Le tellure graphique renferme, d'après Klaproth,

Tellure.	60	ou 20 at. tellure.	62
Or. . .	30	3 at. or. . .	28
Argent.	10	1 at. argent.	10
	100		100

Sa composition paraît telle, que dix-huit atomes de tellure sont combinés avec l'or et deux atomes avec l'argent.

Le tellure graphique est, comme on voit, une mine d'or très-riche. Pour l'analyser on la traite par l'eau régale. La dissolution contient le chlorure d'or et celui de tellure. Le résidu renferme la gangue et le chlorure d'argent. On filtre et on lave avec de l'eau aiguisée d'eau régale. On extrait du résidu le chlorure d'argent par l'ammoniaque.

Pour doser l'or et le tellure, on rapproche la dissolution et on y verse un mélange à volumes égaux d'alcool et d'eau. On précipite ainsi l'oxichlorure de tellure. On le lave, et après l'avoir redissout dans l'acide hydrochlorique, on précipite le tellure au moyen du zinc.

L'or s'extrait de la dissolution qui le contient au moyen du sulfate de protoxide de fer.

Tellure jaune.

2035. C'est la mine jaune de Nagyág. Elle est de couleur blanche, tirant sur le jaune de laiton. Elle se trouve tantôt

en masse, tantôt disséminée dans du quarz. Elle contient, d'après Klaproth,

Tellure . .	44,75	15 at.	44
Or	26,75	3 at.	27
Plomb . .	19,50	2 at.	19
Argent . .	8,50	1 at.	10
Soufre. . .	0,50		100
	100,00		

Neuf atomes de tellure sont donc unis à l'or, quatre atomes au plomb et deux à l'argent.

Tellure feuilleté.

2036. Ce minéral, connu autrefois sous le nom de *mine d'or grise feuilletée*, est en effet d'un gris de plomb foncé tirant sur le noir de fer. Il se trouve disséminé en petits feuillets adhérens ou en lames hexaëdres formant des cellules. Il possède l'éclat métallique à un très-haut degré. Sa cassure offre des feuillets courbes qui, étant isolés, sont un peu flexibles. Ce minéral tache les doigts. Le tellure feuilleté de Transylvanie renferme, d'après Klaproth,

Tellure . . .	32,2
Plomb. . . .	54,0
Or	9,0
Argent . . .	0,5
Cuivre . . .	1,3
Soufre. . . .	3,0
	100,0

SELS DE TELLURE.

2037. Les sels de tellure sont peu stables. Ils ne cristallisent pas et ne sont jamais neutres. Ils ont beaucoup de tendance à se transformer, sous l'influence de l'eau, en sels acides et en sous-sels insolubles.

Ils sont incolores. La potasse et la soude y forment un précipité blanc qui se redissout dans un excès d'alcali. Les

carbonates alcalins les précipitent aussi. Ce n'est pas un carbonate, mais bien de l'oxide de tellure qui se dépose; un excès du carbonate alcalin le redissout aussi.

Le cyanure de potassium et de fer n'exerce aucune action sur les dissolutions acides de tellure étendues d'eau. Concentrées, il en serait autrement et l'on aurait précipitation d'oxide de tellure et dégagement d'acide hydrocyanique. La dissolution de noix de galle précipite les sels de tellure en flocons d'un jaune fauve.

Les monosulfures alcalins produisent un précipité brun noirâtre dans les dissolutions de tellure. C'est du sulfure de tellure qui se dépose.

Le zinc, le fer précipitent le tellure en flocons noirâtres qui acquièrent l'éclat métallique par un léger frottement.

Le protochlorure d'étain réduit les dissolutions de tellure. Il précipite ce métal en flocons bruns, quand la dissolution est concentrée; il colore seulement la liqueur en brun, quand elle est très-étendue d'eau. Le protosulfate de fer réduit aussi les dissolutions de tellure; mais cet effet ne s'observe que lorsqu'elles sont bien neutres.

Sulfate de tellure.

2038. Quand on met l'acide sulfurique concentré en contact à froid avec le tellure, il en dissout environ un millième de son poids en se colorant d'une belle teinte améthyste foncée. Par l'addition de l'eau, le métal se précipite tout à coup, en flocons noirs. Fischer assure que dans cette réaction, il se forme un oxide inférieur de tellure, qui sous l'influence de l'eau se partagerait en métal et en oxide ordinaire. Cette opinion n'est pas démontrée.

Si on chauffe cette dissolution, la couleur disparaît aussi, et le tellure se convertit en oxide blanc, qui reste dissous dans l'acide sulfurique. Le meilleur moyen de former ce sulfate, consiste à dissoudre le tellure dans de l'acide sul-

furique, auquel on ajoute de temps en temps une goutte d'acide nitrique pour oxider le métal. Cette dissolution est sans couleur; elle n'est pas précipitée par l'eau.

Quand on fait bouillir le tellure avec de l'acide sulfurique, celui-ci prend d'abord une teinte violette qui disparaît bientôt à mesure que le gaz sulfureux se dégage. Le sulfate de tellure formé, cristallise dès que l'acide se refroidit. En employant un excès de métal, on produit un sous-sulfate de tellure insoluble dans l'eau, mais qui peut être dissous par les acides hydrochlorique et nitrique.

Nitrate de tellure.

2039. Le tellure se dissout dans l'acide nitrique. La dissolution est incolore. Elle n'est pas troublée par l'eau. Elle peut fournir quelques cristaux aiguillés, incolores et solubles. Ceux-ci se forment presque sur-le-champ, quand on met le tellure en excès en contact avec l'acide nitrique, Il se forme toujours, dans ce cas, une petite quantité de nitrate de tellure avec excès de base. Ce nitrate basique est insoluble dans l'eau, et l'acide nitrique lui-même ne le dissout bien qu'à chaud. L'acide hydrochlorique, au contraire, le dissout sur-le-champ.

TELLURATES.

2040. Les tellurates alcalins sont solubles. Tous les autres ne se dissolvent pas dans l'eau et s'obtiennent par double décomposition. Les tellurates ressemblent beaucoup aux stannates. Dans les tellurates neutres l'acide contient deux fois plus d'oxigène que la base.

Les tellurates alcalins et terreux sont sans couleur. Il en est de même de ceux de zinc, de manganèse, de plomb, de mercure et d'argent.

Tellurate de potasse. On l'obtient en chauffant au rouge de l'oxide de tellure et du nitre ou de la potasse. Il reste une masse blanc d'émail. Elle se dissout dans l'eau bouil-

lante ; la liqueur dépose par le refroidissement une poudre blanche imparfaitement cristallisée, qui est le tellurate de potasse.

Ce tellurate possède une saveur métallique faible et une réaction alcaline prononcée.

Tellurate d'ammoniaque. A chaud, l'ammoniaque se sature d'oxide de tellure ; mais par le refroidissement, le tellurate d'ammoniaque se dépose en poudre blanche.

Tellurate de cuivre. A l'état d'hydrate, tel qu'on l'obtient par double décomposition, il est vert. Au feu, il perd son eau, passe au noir et fond. Il fuse sur les charbons.

Tellurate de plomb. Blanc à l'état d'hydrate, il devient jaune en perdant son eau. Il fond à une température peu élevée et forme une masse demi-transparente, qui ressemble au chlorure de plomb. Ce composé renferme

Oxide de tellure. . . .	42,2
Protoxide de plomb. .	57,8
	100,0

CHAPITRE XIV.

Antimoine. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2041. L'antimoine est un métal dont la découverte date du quinzième siècle. Le procédé au moyen duquel on l'extrait du sulfure d'antimoine, fut décrit pour la première fois dans l'ouvrage de Basile Valentin, qui a pour titre *Currus triumphalis antimonii.* Les anciens avaient eu connaissance de quelques produits naturels d'antimoine, et en particulier du protoxide qui se rencontre dans les mines d'argent, et que Pline désigne sous le nom de *stibium*, qui a été conservé dans la nomenclature latine pour désigner l'antimoine.

Le sulfure d'antimoine ne leur était pas inconnu. Il était employé par les femmes pour se teindre les sourcils. De là le nom d'*alcofol*, qui lui était donné dès les premiers temps historiques. C'est de ce nom que viennent, sans aucun doute, l'*alcophol*, l'*alcosol* des alchimistes. C'est aussi l'origine du mot *alquifoux* qui s'applique encore aujourd'hui au sulfure de plomb, dont se servent les potiers. Enfin, le mot *alcool*, que nous employons dans une acception bien différente, n'a pas d'autre origine.

L'antimoine a beaucoup de rapport avec l'arsenic. Il en diffère, en ce que ses combinaisons avec l'oxigène sont insolubles dans l'eau.

2042. L'antimoine métallique est blanc gris, éclatant, lamelleux, doué d'une odeur et d'une saveur particulière, surtout lorsqu'il est à l'état de vapeur. Sa densité est de 6,7 ou 6,8. Il est très-fragile et facile à réduire en une poudre fine et ténue. Sa ténacité est très-faible; il fond à la chaleur rouge; il se volatilise entièrement dans un courant de gaz. L'air sec est sans action sur lui; mais, à l'air humide, il se couvre d'une couche d'oxide. Chauffé jusqu'au point de fusion et au contact de l'air, il s'enflamme et se convertit en protoxide. L'antimoine ne décompose pas l'eau; l'acide nitrique l'attaque vivement et le convertit en acide antimonieux.

L'acide sulfurique faible est sans action sur lui. Concentré et bouillant, il le change en sulfate de protoxide. L'acide hydrochlorique à froid n'agit pas sur lui. A chaud, il n'en dissout pas si l'antimoine est pur, mais il peut en dissoudre une quantité assez faible, il est vrai, si l'antimoine est allié à un métal attaquable par cet acide, parce qu'alors il est très-divisé. C'est ainsi, qu'en traitant un alliage d'étain et d'antimoine par l'acide hydrochlorique, on obtient une dissolution qui se trouble légèrement par l'eau. Mais la portion d'antimoine dissoute n'est pas pondérable. L'acide sulfureux en dissout un peu. L'eau régale

en opère promptement la dissolution, même à froid. La réaction est très-vive. Le nitrate, le chlorate et le sulfate de potasse l'oxident facilement à la chaleur rouge.

2043. Dans les laboratoires, on se procure l'antimoine, en réduisant le sulfure naturel au moyen d'un mélange de tartre et de nitre. On prend quatre parties de sulfure, trois parties de tartre et une partie et demie de nitre. On mêle ces trois substances et on projette la matière dans un creuset rouge. Il y a une combustion peu énergique à chaque projection. On porte ensuite la température du creuset au point convenable pour mettre le résidu en fusion. On trouve dans le creuset un culot d'antimoine et une scorie. Celle-ci renferme du sulfure de potassium et du sulfure d'antimoine. L'antimoine lui-même est souvent allié avec du potassium. On le purifie en le fondant avec une petite quantité de protoxide d'antimoine.

On peut se procurer l'antimoine d'une manière plus économique, en grillant le sulfure d'antimoine, pour le convertir en protoxide et en réduisant ensuite ce dernier au moyen du charbon. Il faut ajouter au charbon un peu d'alcali pour former un sulfure alcalin avec le soufre des portions de sulfure d'antimoine, que le grillage aurait pu laisser intactes. Vingt-deux parties de sulfure d'antimoine doivent donner, par le grillage, dix-neuf parties de protoxide; mais on n'en obtient guères que dix-sept ou dix-huit, à cause d'une perte par volatilisation qu'on ne saurait éviter.

Le protoxide ainsi préparé se réduit facilement, quand on le mêle de savon noir et qu'on chauffe le mélange au rouge dans un creuset. Dix-huit parties de protoxide d'antimoine, préparé par ce grillage, mêlées avec quatorze parties de savon noir, donnent à peu près quinze parties d'antimoine métallique encore impur.

L'antimoine ainsi préparé peut contenir du potassium, du fer et quelques métaux en faible proportion. Il cris-

tallise mal, même par un refroidissement très-lent. Pour le purifier, on le fond avec le tiers de son poids de protoxide ou plutôt de sulfure grillé. Celui-ci fond et toutes les impuretés passent dans cette scorie. Le potassium s'oxide, le fer également, et il ne peut rester avec l'antimoine que les métaux qui ont moins d'affinité que lui pour l'oxigène. L'antimoine purifié présente alors la propriété de cristalliser au plus haut degré et offre une belle étoile à sa surface, quand il est solidifié par le refroidissement. Quinze parties d'antimoine impur en fournissent quatorze d'antimoine pur par ce traitement.

Cent parties de sulfure d'antimoine, qui contiennent 72,7 de métal, en fournissent donc environ soixante-quatre par ce procédé.

Les anciens chimistes désignaient sous le nom de *régule d'antimoine martial*, le métal extrait du sulfure au moyen du fer. Lémery exécutait cette opération, en faisant rougir un creuset qui contenait huit parties de fer en petits clous. Il y ajoutait par portions seize parties de sulfure d'antimoine, et il donnait un bon coup de feu pour fondre la matière. Il projettait ensuite dans le creuset et peu à peu, trois parties de nitre qui excitaient une légère déflagration. Il se produit ainsi un culot métallique et une scorie. Celle-ci renferme du sulfure de fer et du sulfure de potassium et probablement aussi du sulfate de potasse. Le culot métallique qui pèse dix parties, consiste en un alliage de beaucoup d'antimoine et un peu de fer.

On peut purifier le régule martial, en le fondant avec de nouvelles quantités de nitre. Le fer s'oxide le premier.

L'addition du nitre dans la première fusion est sans objet. Dans la seconde, on peut le remplacer avec profit par des quantités convenables de protoxide d'antimoine.

2044. L'antimoine du commerce, quoique bien cristallisé, n'est pas encore tout-à-fait pur. M. Sérullas s'est assuré que presque toujours le sulfure d'antimoine renferme

de l'arsenic, dont une partie au moins se retrouve dans le métal que l'on en retire. Cet arsenic est retenu si obstinément par l'antimoine, que presque toutes les préparations pharmaceutiques de ce métal en contiennent. M. Sérullas s'est assuré que les fleurs argentines d'antimoine, le kermès, le soufre doré, le verre d'antimoine, le foie d'antimoine, le crocus metallorum et l'antimoine diaphorétique non lavé, en contiennent tous des traces appréciables, ce qui ne saurait surprendre quand on étudie le mode de préparation de ces médicamens.

Mais, chose singulière, l'antimoine diaphorétique lavé en contient aussi, tandis que le beurre d'antimoine n'en renferme pas, et l'on aurait pu s'attendre à un résultat inverse.

L'émétique n'en renferme pas, quand il est bien cristallisé. Les eaux-mères de ce produit en retiennent, et par conséquent on en retrouve dans les dernières levées de cristaux.

Par un procédé approximatif, M. Sérullas estime que les quantités d'arsenic sont à peu près les suivantes :

	Quelquefois.	Souvent.
Sulfure d'antimoine.	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{60}$
Antimoine	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$
Kermès.	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{600}$

2045. L'antimoine métallique se rencontre dans la nature. Il y est rare. Swab l'a observé dans la mine d'argent de Sala. Sage a fait connaître son existence dans les mines de Challances près d'Allemont. On l'a trouvé en masses assez considérables dans les mines d'Andreasberg. Ce dernier se présente en masse compacte, à grain fin ou gros-

sier, dans une gangue calcaire et quarzeuse. Sa densité est de 6,72. Klaproth y a trouvé

Antimoine	98
Argent.	1
Fer	0,25
	99,25

C'est donc de l'antimoine presque pur. Il en offre en effet toutes les propriétés.

Sous-oxide d'antimoine.

2046. Le sous-oxide d'antimoine est cette poudre dont l'antimoine se recouvre pendant son exposition à l'air humide. L'acide hydrochlorique et les acides non oxidans la transforment en métal et en protoxide.

M. Berzélius, qui le premier a parlé de l'existence de cet oxide, l'obtient en se servant d'un morceau d'antimoine comme pôle positif d'une pile employée à décomposer l'eau. Il s'en détache des flocons gris, qui ne seraient autre chose que ce sous-oxide.

Il paraît, au moins en ce qui concerne le sous-oxide préparé par l'action lente de l'air, que la formation de ces sortes de composés dépend d'un effet purement physique. Quand un métal s'oxide à l'air, il existe une époque à laquelle la présence de l'oxide favorise l'oxidation en créant un élément de la pile. Au moins, est-ce là une opinion généralement admise. Il serait possible que le mélange d'un oxide avec le métal à doses convenables, fît naître un effet inverse. Qu'on les associe à doses telles qu'il puisse en résulter une neutralisation parfaite de leurs électricités respectives, et alors le mélange se comportera comme un corps absolument indifférent. Si je ne me trompe, ce serait là, pour tous les métaux capables de former des sous-oxides permanens à l'air, la cause en vertu de laquelle leur oxidation s'arrête avant que tout le métal se soit oxidé.

Bien entendu, que si l'état d'équilibre électrique qui s'est établi, vient à être altéré par la chaleur ou par toute autre cause, l'oxidation pourra se propager dans toute la masse et devenir complète.

Protoxide d'antimoine.

2047. Le protoxide d'antimoine est blanc perlé, fusible au rouge, très-volatil, et se dépose en aiguilles cristallines sur les corps froids. Il se forme, mais impur et mêlé souvent d'acide antimonieux par la calcination de l'antimoine au contact de l'air. C'est encore lui qu'on produit en chauffant un mélange d'un excès d'antimoine et d'acide antimonieux en vase clos.

Le protoxide d'antimoine est presque aussi fusible que les oxides de plomb et de bismuth. Par le refroidissement, il se prend en masse d'un gris soyeux formée de longues et belles aiguilles qui ont un éclat métallique.

Quand le protoxide d'antimoine n'a pas beaucoup de cohésion, il est facile de le convertir en acide antimonieux par un léger grillage ou même en le mettant dans un têt et allumant la masse sur un point. Elle continue à brûler comme de l'amadou.

On obtient le protoxide d'antimoine par divers procédés. Le plus remarquable est celui au moyen duquel on se procure le protoxide cristallisé par sublimation, c'est-à-dire, *les fleurs argentines d'antimoine*, *la neige d'antimoine* des anciens chimistes. C'est une opération longue et pénible. On place de l'antimoine au fond d'un grand creuset. Par dessus et à quelque distance, on dispose un couvercle qui est percé d'un trou et qui n'a d'autre objet que de diminuer la capacité du creuset. Enfin, on ferme le creuset par un couvercle ordinaire. On chauffe fortement la partie du creuset où se trouve l'antimoine. Au bout de quelque temps, on laisse refroidir l'appareil, on enlève les couvercles et on trouve la surface du métal hé-

rissée de cristaux de protoxide. Une livre d'antimoine en fournit au plus deux ou trois gros, mais en réitérant l'opération elle devient plus productive et après trois ou quatre fusions, chacune d'elles en donne quatre ou cinq gros.

On réussit mieux en substituant au métal un mélange de métal et de protoxide ou même du protoxide pur. C'est une simple sublimation.

Le protoxide d'antimoine existe dans la nature dans un état analogue aux fleurs argentines. On en a trouvé à Przibram en Bohême. Il s'y présente en cristaux blancs, brillans, assez volumineux. Il se rencontre aussi, mais plus rarement, avec l'oxisulfure d'antimoine.

Préparé par voie humide, le protoxide d'antimoine est blanc, très-volumineux. Il ne contient pourtant pas d'eau combinée. La potasse se combine sur-le-champ avec lui et forme une combinaison avec excès de base qui est soluble et une combinaison insoluble, qui est neutre. La soude et l'ammoniaque se comportent de la même manière.

2048. On peut se procurer l'oxide d'antimoine très-divisé et dans l'état convenable à ces sortes de réactions, au moyen de l'acide nitrique. Il suffit de laver le produit qui résulte de son action sur l'antimoine, jusqu'à ce que les lavages ne rougissent pas le papier de tournesol. On l'obtient plus ordinairement sous cette forme, en décomposant d'abord le chlorure d'antimoine par l'eau. L'oxichlorure ou poudre d'algaroth qui se précipite en poudre blanche est décomposé à son tour par un carbonate alcalin. L'acide carbonique se dégage, tout le chlore s'unit à l'alcali et il reste du protoxide très-divisé.

On peut préparer plus économiquement ce protoxide par les deux procédés suivans. On pulvérise de l'antimoine et on le met dans un large têt; on le chauffe doucement au contact de l'air pour l'oxider. Quand son oxidation est

déjà assez avancée, il prend feu tout d'un coup et l'ignition se propage dans toute la masse. C'est le protoxide formé qui se convertit en acide antimonieux. Comme il reste encore du métal non attaqué, on met toute la matière dans un creuset et on la chauffe jusques à fusion. L'acide antimonieux est réduit à l'état de protoxide par le métal en excès. On obtient donc une masse de protoxide fondu et un culot de métal.

Au lieu de griller le métal on peut griller le sulfure lui-même, mais l'opération est plus difficile. La matière brûle avec une flamme bleuâtre et entre facilement en fusion. Il faut la laisser refroidir, quand cet accident se présente, et la pulvériser de nouveau. Après quelque temps, le grillage devient plus facile, la matière étant devenue moins fusible par suite de la formation du protoxide. A mesure que le grillage avance, il se forme de l'acide antimonieux. Pour s'en débarrasser, on fond la matière avec cinq ou six pour cent de sulfure d'antimoine. Le soufre de celui-ci brûle aux dépens de l'oxigène de l'acide antimonieux et le ramène à l'état de protoxide. Il est plus sûr d'employer pour cette réduction un mélange d'antimoine et de sulfure d'antimoine. On met alors un excès d'antimoine qui se retrouve et une quantité de sulfure insuffisante. On évite ainsi la combinaison du sulfure et du protoxide qui pourrait se former.

Le protoxide d'antimoine contient

2 at. antimoine	1612,9	84,32
3 at. oxigène	300,0	15,68
	1912,9	100,00

Acide antimonieux.

2049. L'acide antimonieux est blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur seule. Il est ramené par l'antimoine à l'état de protoxide. Son hydrate est blanc, rougit la teinture de tournesol; il est insoluble dans l'eau

et les acides, excepté l'acide l'hydrochlorique concentré. Il se combine bien avec les bases.

L'acide antimonieux se prépare en traitant l'antimoine par l'acide nitrique. Si on lave le précipité on obtient l'acide antimonieux hydraté qui contient 5,26 pour cent d'eau. En le chauffant au rouge, on l'obtient sec.

A ces caractères, on peut toujours reconnaître l'acide antimonieux, mais il faut se mettre en garde contre les variations dues à la présence du protoxide dans le produit obtenu par l'acide nitrique.

D'après Proust, ce produit n'entre pas en fusion quand il est chauffé au rouge. Il se volatilise néanmoins et tapisse la voûte des cornues de cristaux blancs aiguillés. Il se forme même dans les portions de la masse qui sont demeurées pulvérulentes des groupes de cristaux qui ont la forme et l'éclat des fleurs d'antimoine.

L'eau ne le dissout pas, l'acide nitrique un peu, l'acide hydrochlorique bien mieux, mais encore en petite quantité. Une dose d'acide hydrochlorique capable de dissoudre cent parties d'oxide d'antimoine, ne prend pas plus de trente-trois parties d'acide antimonieux. L'eau le précipite pur de cette dissolution et non pas à l'état d'oxichlorure. L'évaporation fait aussi reparaître l'acide antimonieux et souvent il cristallise alors en belles aiguilles blanches, fines et nacrées.

Ces observations de Proust sont si précises et s'appliquent si difficilement, soit à l'acide antimonieux, soit au protoxide d'antimoine, qu'il est à présumer que l'acide nitrique donne quelquefois naissance à de l'antimonite d'antimoine. Ce n'est donc qu'autant qu'on a épuisé l'action de l'acide nitrique sur la matière que l'on peut compter sur la formation de l'acide antimonieux bien pur.

Celui-ci contient

1 at. antimoine	806,4	80,13
2 at. oxigène	200,0	19,87
	1006,4	100,00

Acide antimonique.

2050. L'acide antimonique pur est d'un jaune clair; il se combine avec l'eau et donne un hydrate blanc; il est décomposé par la chaleur en acide antimonieux et en oxigène. Il ne se dissout que dans l'acide hydrochlorique concentré et se combine avec les bases alcalines pures, par voie humide. Mais il ne décompose les carbonates alcalins qu'à une température rouge.

Gmelin observe que si on ajoute un peu d'eau à une dissolution d'acide antimonique dans l'acide hydrochlorique, il se forme de suite un précipité blanc d'acide antimoniaque hydraté, tandis que par l'addition brusque d'une grande quantité d'eau, il ne se produit aucun précipité.

L'acide antimonique contient

2 at. antimoine	1612,9	76,34
5 at. oxigène	500,0	23,66
	2112,9	100,00

On obtient l'acide antimonique hydraté en traitant l'antimoine par l'eau régale. On évapore, pour chasser l'excès d'acide en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide nitrique et on délaye le résidu dans l'eau. L'acide antimonique se sépare en poudre blanche. On le lave avec soin. Cet hydrate perd d'abord son eau par la chaleur; il laisse ensuite dégager à la chaleur rouge une partie de son oxigène et se convertit en acide antimonieux. Cet hydrate contient

1 at. acide antimonique	2112,8	95
2 at. eau	112,5	5
	2225,3	100

On peut obtenir plus facilement l'acide antimonique, en décomposant l'antimoniate de potasse au moyen de l'acide nitrique. Il se forme du nitrate de potasse qu'on

enlève par des lavages et il reste de l'acide antimonique hydraté.

Pour se procurer l'acide antimonique sec, il faut soumettre cet hydrate à l'action d'une douce chaleur jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'eau.

L'acide antimonique était connu des anciens chimistes, sous le nom de *bézoard minéral*. Ils l'obtenaient en chauffant le protochlorure d'antimoine avec de l'acide nitrique, jusqu'à ce que ce dernier ne fît plus apercevoir aucune action. La matière lavée et séchée était employée en médecine pour exciter la transpiration.

Proto-chlorure d'antimoine.

2051. Le proto-chlorure était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine*, à cause de sa consistance. Il est blanc et susceptible de cristalliser en prismes tétraèdres; il est très-fusible, assez volatil. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence, en attirant peu à peu son humidité. Mais quand on le met brusquement en contact avec de l'eau en quantité suffisante, elle le décompose, et il se forme un oxichlorure qui se précipite et que l'on connaît sous le nom de poudre d'algaroth. Il se produit de l'acide hydro-chlorique en même temps que l'oxichlorure, dont une partie reste en dissolution dans l'eau à la faveur de cet acide. Si l'eau dont on se sert tient en dissolution de l'acide tartrique, la décomposition n'a pas lieu et le chlorure d'antimoine, si tant est qu'il soit décomposé, donne naissance à du protoxide qui reste dissous dans l'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine se dissout dans l'acide hydrochlorique. On obtient ainsi un hydrochlorate de chlorure que l'eau ne peut pas décomposer aussi facilement que le chlorure lui-même. Cependant, si à mesure qu'on ajoute de l'eau, on n'ajoutait pas de l'acide hydrochlorique, il y aurait décomposition. L'action de l'acide et celle de l'eau se font donc équilibre.

C'est à la dissolution du chlorure d'antimoine dans l'acide hydrochlorique que les anciens chimistes donnaient le nom de *beurre d'antimoine liquide*.

Le chlorure d'antimoine est composé de

1 at. antimoine	806,4	54,85
3 at. chlore	663,9	45,15
	1470,3	100,00

Le beurre d'antimoine et surtout le beurre liquide est employé comme caustique en médecine. Il exerce, en effet, sur la peau et sur les chairs une action vive qui le rend particulièrement utile dans les cas de morsures par les chiens enragés et en général par celle des animaux venimeux.

Dans les arts, le chlorure d'antimoine s'employe pour bronzer les métaux. Les armuriers s'en servent souvent pour donner aux canons de fusil la teinte du bronze. Cet effet dépend, sans doute, de la décomposition que le fer fait éprouver au chlorure d'antimoine et de la précipitation de l'antimoine en couche mince à la surface du fer.

2052. On obtenait autrefois le chlorure d'antimoine, au moyen de l'antimoine et du sublimé corrosif. C'est encore le procédé qui réussit le mieux. On prend seize parties de sublimé corrosif et six parties d'antimoine, l'un et l'autre pulvérisés. On mélange exactement les deux substances, en ayant la précaution d'humecter un peu le sublimé corrosif pendant sa pulvérisation, afin qu'il ne répande pas de poussière.

Le mélange étant fait, on l'introduit dans une cornue très-sèche. On place cette cornue dans un fourneau, et l'on adapte à son col un récipient de verre.

On chauffe lentement la cornue, puis on augmente peu à peu la chaleur, jusqu'à ce que la réaction entre le sublimé corrosif et l'antimoine ait lieu ; elle donne naissance à un dégagement de chaleur assez fort qui s'annonce par

la production de vapeurs abondantes. Celles-ci entraînent quelquefois une portion du mélange. Le produit, si l'on ne changeait de récipient, se trouverait donc sali. Pour éviter cet inconvénient, on attend que la réaction ait cessé et on remplace le ballon de verre, dès que la distillation s'opère avec régularité. Pour concevoir ce qui se passe, il suffit de distinguer les deux temps de l'opération, c'est-à-dire la production du chlorure et sa séparation des autres produits. En effet, l'antimoine décompose le chlorure de mercure, dès que la température est assez élevée et produit du chlorure d'antimoine, du proto-chlorure de mercure et du mercure libre, ou plutôt un amalgame d'antimoine, car il y a un excès de ce métal. La réaction s'opère avec chaleur. Dès qu'elle est terminée, la production des vapeurs s'arrête, et alors il faut séparer le chlorure d'antimoine par distillation et pour cela soutenir la chaleur, tant qu'on voit le liquide couler, en ayant soin même de l'accroître à mesure que les gouttes se ralentissent. Si l'opération était conduite avec lenteur, le beurre d'antimoine se concrèterait dans le col de la cornue même. Quand cet accident se présente, on laisse tomber le feu jusqu'à ce qu'on y ait remédié. On liquéfie alors la portion de chlorure qui engorge le col, en promenant un charbon ardent autour du col de la cornue, et l'on ranime le feu dès que les vapeurs peuvent trouver un libre passage.

Quand l'opération est terminée, on chauffe doucement le récipient pour fondre le chlorure, on le coule dans une capsule de porcelaine et on recouvre celle-ci d'une plaque de verre pour garantir la matière du contact de l'air. Le chlorure étant refroidi et solidifié, on le casse en morceaux et on l'enferme dans un flacon à l'émeri dont on a soin de suifer le bouchon.

2053. On employait autrefois assez souvent le sulfure d'antimoine au lieu d'antimoine dans cette préparation. Il se produit alors du proto-chlorure d'antimoine et du ci-

nabre ; par la distillation le proto-chlorure se dégage et le cinabre reste. Si le mélange contient un excès de sulfure d'antimoine celui-ci se retrouve avec le cinabre. Quand on a fait usage, au contraire, d'un excès de sublimé corrosif, il se produit du proto-chlorure de mercure.

Il faudrait employer douze parties de sulfure d'antimoine et dix-sept de sublimé corrosif, mais on n'en met que seize de ce dernier, afin d'avoir un léger excès de sulfure d'antimoine. L'opération se dirige comme la précédente et avec les mêmes précautions. Toutefois, il est rare que le chlorure d'antimoine qui en résulte soit pur du premier coup. On le distille une seconde fois. Les anciens chimistes donnaient le nom de *cinabre d'antimoine* au résidu de cette opération.

2054. M. Robiquet a examiné avec soin un procédé moins coûteux en usage dans quelques fabriques. Il est fondé sur l'action réciproque de l'eau régale et de l'antimoine. Il se produit du proto-chlorure d'antimoine qui reste dissous dans l'excès d'acide. Par l'évaporation, on se débarrasse de ce dernier et on soumet ensuite le résidu à la distillation.

L'eau régale doit être formée de trois parties d'acide hydrochlorique pour une d'acide nitrique. On mélange ces deux acides dans un matras ; on met le vase qui contient le mélange dans une terrine de grès, et l'on place le tout sous la hotte d'une cheminée, qui puisse entraîner les vapeurs. On projette peu à peu l'antimoine dans le matras. Il est essentiel que l'action ne soit ni trop vive, ni trop lente. Trop vive, elle donnerait naissance à du perchlorure et par suite à de l'acide antimonique. Trop lente, il arriverait un point où l'acide n'aurait plus assez d'énergie, et alors la dissolution n'aurait plus lieu, ou du moins, il faudrait chauffer pour la déterminer. Quand au contraire, on maintient la température du mélange par des additions répétées de métal, le chlore se sature complète-

ment. Il faut avoir soin de maintenir un excès de métal et d'agiter souvent vers la fin de l'opération. L'effervescence terminée, on laisse déposer l'excès de métal et on décante la liqueur dans une cornue tubulée. On dispose celle-ci dans un bain de sable, on y adapte un récipient tubulé et on distille, jusqu'à ce qu'il se produise des soubresauts. On arrête, on laisse refroidir, et on bouche la cornue. Il s'y produit par le refroidissement beaucoup de petites paillettes cristallines qui sont du chlorure de plomb, provenant du plomb que renfermait l'antimoine. On les sépare par décantation; on achève la concentration dans de petites cornues en ayant soin d'observer le moment où le chlorure d'antimoine arrive assez pur pour se figer dans le récipient. On change alors celui-ci et on distille. On obtient presque toujours un résidu grisâtre; c'est de la poudre d'algaroth mêlée d'un peu d'arsenic, quand l'antimoine en contient.

Oxichlorure d'antimoine.

2055. Algaroth ou Algeroth, médecin et chimiste, avait mis autrefois cet oxichlorure en usage pour déterminer le vomissement. Il est encore connu, sous le nom de poudre d'algaroth. On l'obtenait en traitant une partie de protochlorure par huit parties d'eau. La liqueur jetée sur un filtre laissait l'oxichlorure sur celui-ci; il s'écoulait de l'eau très-acide qui était employée en médecine, sous le nom d'*esprit de vitriol des philosophes*.

La poudre d'algaroth, au moment de sa précipitation, est blanche, onctueuse, grumeleuse et ressemble assez au lait caillé. Par le repos, elle change d'aspect, se rassemble, devient grisâtre et pulvérulente. Elle est insoluble dans l'eau qui pourtant altérerait sa composition, si on l'employait bouillante et que les lavages fussent très-prolongés. La poudre d'algaroth est fusible; elle se prend en

une masse laiteuse et cristalline par le refroidissement. Elle est composée de

Chlorure d'antimoine. .	82
Oxide d'antimoine. . . .	18
	100

Perchlorure d'antimoine.

2056. Le perchlorure d'antimoine correspond à l'acide antimonique. On l'obtient en faisant passer du chlore sec sur de l'antimoine chauffé au rouge. Ce métal brûle vivement en lançant des étincelles. Il se forme une liqueur très-volatile qui est le perchlorure d'antimoine. Il ressemble au perchlorure d'étain ou liqueur fumante de Libavius. L'eau le décompose en acide antimonique et acide hydro-chlorique, ce qui suffit pour établir sa composition.

Le perchlorure d'antimoine est incolore ou légèrement jaunâtre. Cette couleur ne paraît pas due à la présence du chlorure de fer, car lorsqu'on emploie de l'antimoine contenant du fer pour le préparer, le chlorure de fer reste en suspension dans le perchlorure d'antimoine et ne s'y dissout pas.

Le perchlorure d'antimoine, exposé à l'air, en attire peu à peu l'humidité et se transforme en une masse cristalline qui est un hydrate de ce chlorure. Avec une plus grande quantité d'eau, il se dégage beaucoup de chaleur et la liqueur devient laiteuse, par suite de la formation de l'acide antimonique hydraté qui se dépose.

Le proto-chlorure d'antimoine a été découvert et analysé par M. H. Rose, il contient :

1 at. antimoine	806,4	42,15
5 at. chlore	1106,5	57,85
	1912,9	100,00

Brômure d'antimoine.

2057. L'antimoine a été mis en contact avec le brôme, par M. Sérullas. L'antimoine fond, brûle, s'agite et tourne à la surface du brôme, sous forme d'un globule incandescent.

Pour préparer du brômure d'antimoine, on introduit le brôme dans une petite cornue ou dans une cloche courbe de verre, et on y verse par portions de l'antimoine en poudre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'inflammation, on distille, en adaptant un récipient; le col de la cornue doit être maintenu assez chaud, pour empêcher la solidification du produit dans le trajet.

Le brômure d'antimoine fond à peu près à 94°. Il bout à 270°. Il est incolore et cristallise en aiguilles; il attire l'humidité, quand on l'expose à l'air; il se décompose subitement au contact de l'eau, en formant un oxi-brômure et de l'acide hydro-brômique pur, si la quantité d'eau est assez grande. Dans le cas contraire, cet acide retient un peu d'oxide d'antimoine.

Le brômure d'antimoine correspond comme on voit au proto-chlorure. Il possède une composition analogue et contient

1 at. antimoine	806	35,4
3 at. brôme	1467	64,6
	2273	100,0

Iodure d'antimoine.

A l'aide de la chaleur, l'iode peut s'unir à l'antimoine et donne naissance à un iodure d'un rouge foncé. Mis en contact avec l'eau, celui-ci la décompose et se transforme d'abord en oxi-iodure et acide hydriodique, mais bientôt la réaction devient plus complète et l'on obtient de l'acide hydriodique et du protoxide. Il en résulte, que si l'on fait bouillir de l'eau, de l'iode et de l'antimoine, on peut se

procurer une dissolution d'acide hydriodique et un résidu de protoxide d'antimoine.

Proto-sulfure d'antimoine.

2058. Le protosulfure d'antimoine est de tous les minérais de ce métal le plus abondant; on le rencontre en grandes masses dans la nature, et c'est toujours à son exploitation qu'on a recours pour l'extraction de l'antimoine métallique. Le proto-sulfure obtenu artificiellement possède la même composition que le sulfure naturel, mais il présente des aspects très-différens suivant la méthode par laquelle il a été obtenu. Préparé par voie sèche, il est gris, métallique, très-lamelleux. Préparé par voie humide, il est en poudre rouge ou brune.

Le sulfure d'antimoine natif se présente toujours sous la forme d'aiguilles prismatiques plus ou moins volumineuses. Elles possèdent l'état métallique à un très-haut degré. Elles se pulvérisent facilement et donnent une poussière gris noirâtre. La densité de ce sulfure varie de 4,1 à 4,5. Il est assez souvent accompagné d'une petite quantité d'or. La gangue ordinaire de ce minéral consiste en quarz, sulfate de barite et carbonate de chaux.

Pour le purifier, on met à profit sa fusibilité, qui est très-grande. On chauffe le minérai et on recueille le sulfure qui s'écoule. Cette opération sera décrite plus en détail, à l'occasion de l'exploitation de l'antimoine. Les anciens chimistes, en opérant cette fusion dans des cornues, recueillaient sous le nom de *vinaigre d'antimoine* une petite quantité d'eau qui se dégage de la masse et qui s'imprègne d'acide sulfurique ou d'acide sulfureux formés par l'air des appareils.

Ce sulfure est très-fusible, un peu volatil dans un courant de gaz. Il est décomposé par le charbon; il se forme alors du sulfure de carbone qui se volatilise avec un peu de sulfure d'antimoine.

Il est réduit complètement par l'hydrogène. Beaucoup de métaux, et principalement le fer, peuvent le désulfurer. Le chlore le décompose à la chaleur rouge, et il se forme du protochlorure d'antimoine et du chlorure de soufre.

Le sulfure d'antimoine est plus attaquable par les acides que l'antimoine métallique; l'acide hydrochlorique en dégage de l'hydrogène sulfuré pur et en opère la dissolution complète. L'acide nitrique le convertit en sulfate d'antimoine. L'eau régale l'attaque vivement et donne naissance à du chlorure d'antimoine et à du soufre. Quand l'eau régale contient un excès d'acide nitrique, il se forme encore du sulfate d'antimoine et de l'acide antimonique. C'est ce mélange variable de soufre, de sulfate d'antimoine et d'acide antimonique qu'on désignait sous le nom de *magistère d'antimoine*.

L'oxide d'antimoine et le sulfure ne réagissent pas l'un sur l'autre. Ils se combinent et forment des composés plus ou moins rougeâtres. Ces oxisulfures ont des nuances très-variées dans le commerce. Ils se fondent avec les silicates et colorent les verres. Le grillage les décompose complètement; l'acide hydrochlorique dissout à froid la plus grande partie de l'oxide qu'ils contiennent et une portion du sulfure.

Le sulfure d'antimoine contient

2 at. antimoine	1612,8	72,77
3 at. soufre	603,3	27,23
	2216,1	100,00

Deuto-sulfure d'antimoine.

2059. Il existe un deutosulfure correspondant à l'acide antimonieux. Il ressemble au kermès, mais il est d'une couleur plus claire. Sa teinte est toujours orange. On ne peut le préparer par voie sèche, parce qu'il se décompose

au feu, en se transformant en soufre et protosulfure. On l'obtient, en décomposant l'antimonite de potasse par l'hydrogène sulfuré, ou plutôt l'acide antimonieux lui-même par ce gaz. On dissout donc l'antimoine dans l'eau régale et on évapore à sec. On chauffe le résidu au rouge pour décomposer l'acide antimonique, puis on fond la matière avec de la potasse caustique, qui en se combinant à l'acide antimonieux lui donne la propriété de se dissoudre dans les acides. On dissout le tout dans l'acide hydrochlorique étendu d'eau et on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Le deuto-sulfure se dépose.

Il est formé de

1 at. antimoine	806,4	66,7
2 at. soufre	402,2	33,3
	1208,6	100,0

Persulfure d'antimoine.

2060. Le persulfure d'antimoine se prépare, en décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau chargée d'acide tartrique et traitant la liqueur par l'hydrogène sulfuré. Le précipité ne diffère du kermès que par la nuance qui est plus pâle. Elle est d'un jaune-orangé. Ce persulfure se décompose facilement par la chaleur, en abandonnant de l'eau hygrométrique d'abord. Il se dégage ensuite du soufre et il reste du protosulfure.

Le persulfure d'antimoine contient

2 at. antimoine	1612,9	61,6
5 at. soufre	1005,5	38,4
	2618,4	100,0

Oxisulfures d'antimoine.

2061. On connaît des composés très-variés de ce genre. Le *verre d'antimoine*, la *rubine*, le *crocus metallorum*,

le *foie d'antimoine*, le *kermès* lui-même paraissent tous formés d'oxide et de sulfure d'antimoine.

Ces oxisulfures sont fusibles. Ils sont décomposés par le grillage et passent à l'état d'acide antimonieux; il se dégage du gaz sulfureux. Ils sont également décomposés par le soufre qui les convertit en sulfure d'antimoine; il se forme encore du gaz sulfureux.

Les acides les décomposent et dissolvent le protoxide d'antimoine. Les acides organiques même peuvent souvent produire cet effet.

2062. *Verre d'antimoine.* Quand on fait fondre dans un creuset, du protoxide d'antimoine, produit par le grillage du sulfure, on obtient un verre jaune intense ou couleur de rubis faible. C'est le verre d'antimoine.

Le verre d'antimoine attaque toujours les creusets; aussi, contient-il un peu de silice, d'alumine et d'oxide de fer.

Les anciens chimistes préparaient le verre d'antimoine par divers procédés faciles à comprendre. Voici celui qu'on met ordinairement en usage. Après avoir grillé le sulfure d'antimoine, on le chauffe jusqu'à fusion. Le grillage incomplet ayant laissé du sulfure, il se forme du gaz sulfureux aux dépens de l'acide antimonieux qui se trouve ramené à l'état de protoxide. C'est ce dernier qui constitue le verre d'antimoine par son union avec la silice et le sulfure non altéré. La matière ne prend donc pas l'état vitreux, dès les premiers instans de la fusion, et ne l'acquiert qu'à la longue. C'est que la vitrification s'effectue aux dépens du creuset et par la transformation du protoxide en silicate. Le silicate et l'oxisulfure se mêlent en toutes proportions.

Le verre d'antimoine, étant soumis à l'action de l'acide hydrochlorique, fournit une dissolution de protochlorure et un résidu plus ou moins abondant de sulfure d'antimoine de couleur orangée; mais ce résidu ne tarde pas

à disparaître; il se dégage de l'hydrogène sulfuré. En faisant évaporer la liqueur et la traitant par de l'eau chargée d'acide hydrochlorique, tout le chlorure d'antimoine se dissout et il reste ordinairement huit ou dix centièmes de silice et même quelquefois douze centièmes. Le verre d'antimoine du commerce contient donc beaucoup de silicate.

M. Soubeiran y a trouvé

Protoxide d'antimoine . .	91,5
Silice	4,5
Peroxide de fer	3,2
Sulfure d'antimoine . . .	1,9
	101,1

Le verre d'antimoine n'est donc pas à proprement parler, un oxisulfure, mais il se lie si intimement aux composés qui suivent que nous avons dû le placer ici.

2063. *Rubines*. On donne ce nom à un verre d'antimoine plus riche en sulfure.

Seize parties de protoxide d'antimoine et une de soufre fournissent une rubine transparente de couleur rubis.

Douze parties de protoxide d'antimoine et une de soufre donnent une rubine opaque, sanguine et vitreuse. Avec un huitième et même un sixième de soufre, on a encore des rubines bien fondues, mais plus foncées en couleur.

Toutes ces réactions s'opèrent de la même manière. Une partie de l'oxide se décompose, forme du gaz sulfureux et du sulfure d'antimoine qui s'unit à l'oxide non altéré.

Les rubines contiennent six ou huit atomes de protoxide pour un atome de sulfure. On peut les former directement.

2064. *Crocus metallorum*. Le safran des métaux contient encore une plus grande quantité de sulfure. Avec deux ou trois atomes de protoxide pour un de sulfure, on obtient une matière opaque, vitreuse, de couleur rouge sombre qui est le crocus.

Quand on traite le sulfure d'antimoine par la moitié de son poids de nitre, il se forme un oxisulfure d'antimoine, qui lavé et séché à l'ombre constitue le crocus des anciens chimistes.

2065. *Foie d'antimoine*. C'est en fondant le sulfure avec la moitié de son poids de nitre et séparant les scories, mais sans laver la matière, que les anciens chimistes préparaient le foie d'antimoine.

On a souvent désigné sous ce nom des composés de sulfure et de protoxide plus chargés de sulfure que les rubines. Un ou deux atomes de sulfure pour un atome de protoxide, donnent par la fusion ce foie d'antimoine. Mais il est évident que celui qui se prépare au moyen du nitre, renferme diverses substances mélangées qui doivent avoir une action médicale énergique.

On emploie le foie d'antimoine dans la médecine vétérinaire.

2066. *Kermès natif*. On a désigné sous le nom de kermès minéral natif, un minérai d'antimoine d'une belle couleur mordorée. Il se présente en cristaux capillaires, opaques et d'un éclat soyeux. Sa densité est de 4,09. D'après les analyses de Klaproth et de H. Rose, c'est un véritable oxisulfure anhydre. Il contient

2 at. sulfure d'antimoine	69,9
1 at. oxide d'antimoine	30,1
	100,0

Kermès minéral et soufre doré d'antimoine.

2067. Le kermès est une préparation d'antimoine qui a eu dans le temps une grande vogue. En 1720, le procédé par lequel on le prépare fut acheté par le gouvernement français d'un chirurgien nommé la Ligerie. Celui-ci n'était pourtant pas l'inventeur du kermès, et n'avait même aucune prétention à élever sur les effets presque miraculeux qu'on en avait obtenu dans les pleurésies.

Le kermès a réellement été découvert par Glauber; mais ce chimiste en décrit la préparation en termes si énigmatiques qu'elle fut comprise de peu de personnes. Un de ses élèves la fit connaître à M. de Chastenay, lieutenant du roi à Landau; celui-ci la communiqua au chirurgien la Ligerie, et ce dernier la transmit à un chartreux le frère Simon. En 1714, ce moine en fit l'épreuve sur un des frères de son couvent, dont la guérison fit beaucoup de bruit. De là, le nom de *poudre des chartreux* que reçut le kermès; de là, aussi la vogue de ce remède jusqu'alors inconnu.

En comparant la poudre des chartreux, avec un produit décrit par Lémery dans son traité de l'antimoine, on fut bientôt persuadé de leur identité et l'on ne tarda pas à en préparer d'après la méthode de Lémery, qui avait réellement découvert le kermès et qui en avait décrit la préparation plus nettement que Glauber. Ce fut donc seulement pour régulariser la fabrication du kermès et pour lever toute incertitude à cet égard, que le gouvernement acheta le procédé de la Ligerie.

2068. Le procédé de Glauber mérite d'être rappelé. Il faisait bouillir une dissolution de carbonate de potasse avec du sulfure d'antimoine. La liqueur était mise en contact avec de l'alcool qui se chargeait de la solution de kermès. Le carbonate de potasse en excès et l'eau formaient une liqueur pesante; l'alcool, le sulfure de potassium et le kermès dissous par ce dernier formaient une liqueur plus légère. On séparait la liqueur alcoolique et on la distillait. Le kermès déposé pendant la distillation était purifié par quelques lavages.

Lémery avait décrit cette préparation d'une manière plus simple. Il mettait en digestion pendant vingt-quatre heures, une dissolution de carbonate de potasse sur du sulfure d'antimoine. Au bout de ce temps, il faisait bouillir le mélange pendant deux heures; il le filtrait et laissait refroidir la liqueur dans une terrine. Le kermès s'y dépo-

sait en abondance. C'est le procédé que l'on suit encore aujourd'hui.

Le kermès a fixé depuis cette époque l'attention d'un grand nombre de chimistes, et toutefois, sa nature offre encore quelque chose de problématique. Nous allons décrire en conséquence, les diverses méthodes de préparation et faire connaître en même temps, les résultats obtenus par les chimistes à leur sujet.

2069. *Kermès par les carbonates alcalins.* De tous les procédés au moyen desquels on prépare le kermès, celui-ci est le moins économique, mais c'est celui qui fournit le plus beau produit. Il est dû à Cluzel.

On prend une partie de sulfure d'antimoine, vingt ou vingt-cinq parties de carbonate de soude cristallisé et deux cent cinquante parties d'eau. On fait bouillir le tout pendant une demi-heure, on filtre et on laisse refroidir la liqueur dans des terrines couvertes. Le kermès s'y dépose. On le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'eau bouillie et on le sèche à l'ombre, à une température qui doit s'élever au plus à 25 ou 30°.

Ainsi préparé, le kermès se présente en poudre rouge pourpre d'un aspect brillant au soleil, d'apparence cristalline, très-veloutée et fort légère. Pour le conserver, il faut le mettre soigneusement à l'abri de la lumière. Il prend bientôt une teinte blanc jaunâtre et un aspect farineux dans les parties qui sont exposées à son action.

M. Henry fils a trouvé par l'analyse que ce kermès était composé de

Proto-sulfure d'antimoine.	62,5	= 2 at.	63,2
Protoxide d'antimoine. . .	27,4	= 1 at.	27,2
Eau et perte	10,1	= 12 at.	9,6
	100,0		100,0

Ce kermès contient en outre une trace de soude que M. Henry n'a pas déterminée. C'est là pourtant, comme on va voir, le point de la difficulté.

2070. Il paraît que dans cette opération, la plus grande partie du carbonate de soude reste sans action. Celle qui agit cède son acide carbonique à une portion du carbonate en excès, qui se trouve ainsi converti en sesquicarbonate de soude. Nous avons donc à examiner ce que deviennent la soude et le sulfure d'antimoine.

On sait que la soude passe à l'état de sulfure de sodium et que la portion d'antimoine qui a perdu son soufre forme du protoxide d'antimoine. Le sulfure de sodium, à l'aide de la chaleur, dissout une portion du sulfure d'antimoine en excès. Le protoxide d'antimoine se dissout lui-même dans le carbonate de soude. En laissant refroidir la liqueur, le protoxide d'antimoine et le sulfure d'antimoine se déposent en partie. C'est ce composé ou ce mélange qui constitue le kermès.

L'eau-mère du kermès contient l'excès de carbonate de soude, le sesquicarbonate de soude, le sulfure de sodium et la quantité de sulfure d'antimoine que celui-ci peut dissoudre à froid. En y ajoutant un acide et même l'acide carbonique, on décompose le sulfure de sodium. Il y a donc dégagement de gaz hydrogène sulfuré. Le sulfure d'antimoine n'étant plus tenu en dissolution se précipite sous la forme d'une poudre orangée qui prend une teinte violette par la dessication. C'est un proto-sulfure pur. Si l'eau-mère restait long-temps exposée au contact de l'air, elle en absorberait l'oxigène et le sulfure de sodium se convertirait en polysulfure. Par l'action d'un acide, il se dégagerait encore de l'hydrogène sulfuré, mais l'excès de soufre s'unissant au proto-sulfure d'antimoine le convertirait en deuto-sulfure ou en persulfure.

Il paraît résulter de là, que le kermès est un oxisulfure hydraté. Cependant, cette supposition est encore sujette à quelques difficultés. Il faut d'abord attacher peu d'importance au rapport atomique qui s'observe entre le sulfure et le protoxide, car il peut tenir tout simplement à

ce que le sulfure de sodium formé est en quantité proportionnelle au protoxide d'antimoine. Il est clair que le sulfure d'antimoine dissous est en quantité proportionnelle au sulfure de sodium. D'où il suit, que le sulfure d'antimoine précipité et le protoxide d'antimoine qui se dépose doivent aussi se trouver en rapport atomique simple.

2071. On sait que ce kermès, soumis à des lavages d'eau bouillante long-temps prolongés, perd son protoxide d'antimoine et se convertit en sulfure pur. On ne peut expliquer ce résultat, qu'en admettant que le protoxide s'est précipité en combinaison avec la soude. Le composé qui en résulterait étant soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'eau froide, se dissoudrait à chaud, se précipiterait à froid et cela sans connexion avec les phénomènes qui concernent le sulfure d'antimoine lui-même. Voilà pourquoi, la présence de la soude est loin d'être indifférente dans la composition du kermès.

De tout ceci, il résulte que cette espèce de kermès est un médicament bien plus énergique que les variétés de kermès qui ne renferment pas de protoxide d'antimoine. L'action médicale du kermès dépend même probablement pour la majeure partie de la présence de ce protoxide uni à de la soude qui lui communique un peu de solubilité dans les liqueurs chaudes.

On peut donc regarder le véritable kermès comme un oxisulfure hydraté contenant un peu de soude, ou bien comme un mélange de sulfure d'antimoine très-divisé et hydraté avec une combinaison de protoxide d'antimoine et de soude. Ces deux suppositions en expliquent également bien la nature et les propriétés.

2072. Le kermès est attaqué par les acides. Il forme des sels d'antimoine et donne naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Quand on le soumet à l'action de l'acide hydrochlorique faible ou même de la crême de tartre, il se forme encore des sels de protoxide d'antimoine,

mais alors le protoxide préexistant est seul attaqué. Le sulfure n'agit pas, à moins qu'on n'emploie une très-grande quantité d'acide et qu'on ne soutienne long-temps l'ébullition ; dans ce cas même, la portion de sulfure attaqué est insignifiante.

La potasse caustique agit vivement sur le kermès et le convertit en une matière jaune, qui se change bientôt elle-même, en protoxide d'antimoine ou en acide antimonieux.

Quand on traite le sulfure d'antimoine par le carbonate de potasse, on obtient les mêmes résultats. Mais la dose de kermès obtenue est plus forte, ainsi que la quantité de sulfure d'antimoine retenue par l'eau-mère. Ce kermès est d'une moins belle couleur. On emploie les mêmes proportions que lorsqu'on opère avec le carbonate de soude.

2073. *Kermès par les alcalis caustiques.* La ressemblance des phénomènes a souvent fait confondre les produits qui résultent de la réaction des alcalis caustiques sur le sulfure d'antimoine avec ceux qui proviennent de l'action des carbonates alcalins sur ce même corps. Elle est pourtant un peu différente, et à vrai dire, elle ne donne jamais naissance à du kermès aussi beau que celui qu'on obtient avec les carbonates.

Quand on fait bouillir une dissolution très-étendue de potasse caustique sur du sulfure d'antimoine, on obtient un résidu gris jaunâtre et une liqueur jaune. La liqueur abandonne par le refroidissement, une certaine quantité de kermès. Elle fournit ensuite du soufre doré, par l'action de l'acide hydrochlorique. Ces phénomènes ressemblent donc à ceux qui se présentent avec les carbonates alcalins.

Le résidu gris-jaunâtre se compose de sulfure d'antimoine non attaqué, de protoxide d'antimoine uni à la potasse, et enfin d'oxisulfure d'antimoine.

La liqueur renferme l'excès de potasse, du sulfure de potassium tenant en dissolution du sulfure d'antimoine

et du protoxide d'antimoine. Comme il s'est formé beaucoup de sulfure de potassium, il se précipite peu de kermès par le refroidissement ; souvent même il ne s'en précipite pas du tout. Quand on fait intervenir l'acide hydrochlorique ou même l'acide carbonique, le sulfure de potassium est décomposé, ce qui met le sulfure d'antimoine en liberté ; celui-ci se précipite à l'état d'hydrate de couleur brun-rouge assez semblable au kermès, mais plus terne, plus mât et moins riche en couleur que lui. L'hydrogène sulfuré naissant décompose le protoxide d'antimoine dissous et forme une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine.

Quand la liqueur reste exposée au contact de l'air pendant quelque temps, le protoxide d'antimoine qu'elle renferme se convertit en acide antimonieux. Celui-ci donne naissance à du deuto-sulfure d'antimoine par sa réaction sur l'hydrogène sulfuré ; ce qui produit du *soufre doré d'antimoine*. Une partie de ce produit se forme aussi, en raison de la transformation du mono-sulfure de potassium en polysulfure, par l'action que l'air exerce sur lui.

2074. Les produits varient beaucoup, du reste, avec le dosage des matières. Si l'on emploie trop de potasse, il ne se produit pas de kermès. Le résidu consiste en une poudre jaune qui est un oxisulfure. Par le refroidissement, la liqueur laisse quelquefois déposer une partie de la même poudre jaune. Ce n'est qu'autant que l'on ajoute un acide, qu'il s'en précipite un sulfure hydraté brun-rouge et puis du soufre doré. Avec un grand excès de potasse, on aurait sans doute du protoxide d'antimoine et de l'acide antimonieux unis à la potasse, et il ne se dissoudrait que du sulfure de potassium ; le sulfure d'antimoine serait complètement décomposé.

La potasse caustique ne convient donc point à la préparation du kermès, du moins faut-il employer des doses telles que le sulfure d'antimoine soit en grand excès et

opérer avec de grandes quantités d'eau. On prend ordinairement deux parties de sulfure d'antimoine, une partie de potasse caustique et trente parties d'eau.

La soude caustique se comporte de la même manière.

2075. *Kermès par voie sèche.* La réaction des alcalis sur le sulfure d'antimoine change encore de nature à une température élevée. Ce n'est plus du protoxide d'antimoine qui se forme, mais bien de l'acide antimonieux. On peut supposer aussi, que le protoxide produit d'abord à une température basse, se convertit ensuite en acide antimonieux à une chaleur plus forte. Quoi qu'il en soit, l'action est toujours caractérisée par la réduction d'une partie de l'antimoine à l'état métallique.

Quand on chauffe au rouge dans un creuset, du carbonate de potasse et du sulfure d'antimoine, on obtient un produit très-liquide. Le creuset étant refroidi, on y trouve une masse jaune-verdâtre et un bouton d'antimoine.

La masse jaune-verdâtre contient du sulfure de potassium, tenant en dissolution du sulfure d'antimoine, de l'antimonite de potasse et un excès variable de carbonate de potasse. Mise en contact avec l'eau bouillante, cette matière se dissout en partie. La dissolution contient le carbonate de potasse, le sulfure de potassium, une portion du sulfure d'antimoine avec de l'antimonite basique de potasse. Il reste un résidu formé de sulfure d'antimoine et d'antimonite acide de potasse.

En filtrant la liqueur bouillante, elle fournit quelquefois un kermès de très-vilaine couleur, par le refroidissement. Les acides y déterminent d'abord un dépôt analogue. Ils en précipitent enfin du deuto-sulfure ou même du persulfure; ce qui est dû à la fois à la présence de l'acide antimonieux et à celle du polysulfure de potassium dont l'air a déterminé la formation.

Soufre doré d'antimoine.

2076. C'est un produit très-variable. Il peut corres-

pondre au deuto-sulfure ou au per-sulfure, ou même à un sulfure supérieur, selon qu'on l'a obtenu par l'un ou l'autre des procédés déjà indiqués.

Pour l'obtenir directement, on fond du soufre, du sulfure d'antimoine et du carbonate de potasse. On pile la masse fondue, on la traite par l'eau bouillante, on filtre et on sursature la liqueur avec de l'acide hydrochlorique. Le soufre ajouté sert à convertir le sulfure de potassium en un polysulfure déterminé, qui transforme le sulfure d'antimoine, en lui cédant son excès de soufre, en deuto-sulfure ou en per-sulfure à volonté.

Iodo-sulfure d'antimoine.

2077. MM. Henry et Garot se sont procuré ce produit, en triturant ensemble parties égales d'iode et de sulfure d'antimoine. La couleur du mélange d'abord noirâtre passe bientôt au rouge-brun. Quand on le chauffe, il fournit des vapeurs rouges qui se condensent en lames d'un beau rouge coquelicot. Il renferme

2 at.	antimoine	23,2
6 at.	iode	67,9
3 at.	soufre	8,9
		100,0

C'est une combinaison singulière qui n'a de rapport qu'avec les chlorures d'oxide. Mais on pourrait supposer que l'iode s'y trouve à l'état d'acide hydriodique et que c'est un hydriodate de sulfure. La nature du résidu que fournit sa préparation et qui consiste surtout en protoxide d'antimoine, semble indiquer qu'il y a eu décomposition d'eau et formation d'acide hydriodique. Quoi qu'il en soit, ce composé est très-fusible, très-volatil; il se décompose à une température peu élevée et perd son iode. Traité par l'eau, il fournit de l'acide hydriodique, du protoxide d'antimoine et du soufre. Sa saveur est piquante et désagréable.

Les alcalis, les acides agissent sur lui, comme sur de simples mélanges d'iode, de soufre et d'antimoine. Le chlore le transforme en chlorures d'iode, de soufre et d'antimoine.

Séléniure d'antimoine.

2078. Le sélénium et l'antimoine se combinent aisément et avec production de chaleur. Le composé fond et donne un bouton d'aspect métallique dont la cassure est cristalline. Si on chauffe fortement ce séléniure à l'air, il se recouvre d'une scorie vitreuse. L'oxide d'antimoine se comporte avec le séléniure comme avec le sulfure. Ces deux substances s'unissent facilement et donnent une masse jaune brunâtre, transparente en couches minces, vitreuse et entièrement analogue au *verre d'antimoine*.

SELS D'ANTIMOINE.

2079. L'acide antimonique et l'acide antimonieux ne se combinent pas avec les acides. Le protoxide d'antimoine lui-même ne forme des composés bien stables qu'avec les acides organiques. Les acides minéraux ne produisent, en général, avec lui que des combinaisons éphémères. Voici quels sont à peu près leurs caractères.

Les dissolutions de protoxide sont faiblement colorées en jaune; l'eau en précipite l'hydrate de protoxide. L'hydrogène sulfuré, e les hydrosulfates en précipitent du sulfure d'antimoine de couleur orangée. Le cyanure jaune de potassium et de fer en précipite de l'hydrate de protoxide. Le fer, le zinc et l'étain en précipitent l'antimoine métallique en poudre fine, qui est quelquefois très-pyrophorique.

L'acide tartrique garantit ces dissolutions de l'action de l'eau, ainsi que de l'action des alcalis. Ceux-ci précipitent les dissolutions simples, mettent l'hydrate en liberté d'abord et le redissolvent ensuite. Les carbonates alcalins précipitent aussi l'hydrate de protoxide.

2080. *Sulfate d'antimoine.* On s'en sert quelquefois pour la préparation de l'émétique. Pour l'obtenir, on réduit l'antimoine en poudre et on le chauffe avec un excès d'acide sulfurique. La réaction est assez vive; il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux; l'antimoine se transforme en une poudre gris-jaunâtre, qui perd tout son excès d'acide par des lavages convenables.

Le résidu est un sulfate tri-basique. M. Soubeiran y a trouvé

1 at. protoxide	1912	80
1 at. acide sulfurique	501	20
	2413	100

Il contient quelquefois de l'antimoine métallique.

2081. *Arséniate d'antimoine.* L'acide arsénique se combine avec le protoxide d'antimoine, et forme l'arséniate d'antimoine. Ce sel est blanc, insoluble. Produit par voie humide, il est un peu soluble dans l'acide nitrique; il se dissout dans l'acide hydrochlorique concentré et bouillant. Après la calcination, il est insoluble dans ces acides. La potasse le décompose tout-à-fait, par voie sèche.

Antimoniates.

2082. Tous les antimoniates acides sont insolubles. Parmi les antimoniates neutres, ceux de potasse et de soude sont assez solubles; celui de chaux n'est pas complètement insoluble.

Soumis à l'action du feu, les antimoniates perdent leur eau d'abord et éprouvent ensuite un effet d'autant plus remarquable dans l'histoire de la science, qu'il offre le premier exemple bien complet d'un cas d'isomérie. M. Berzélius avait vu déjà en 1813, que les antimoniates fortement chauffés, même à l'abri du contact de l'air, entrent tout à coup en ignition et changent de couleur. Dans cette circonstance, leur poids reste le même, ils ne gagnent ni ne perdent rien. Mais tandis qu'avant l'ignition, *ils étaient décomposés* par l'acide hydrochlorique; après l'ignition, ils *se*

dissolvent sans s'altérer dans ce même acide. M. Berzélius n'ayant pas pu observer cette ignition dans les antimoniates alcalins et terreux, ni dans ceux de plomb et de manganèse, M. Gay-Lussac crut que le phénomène pouvait s'expliquer en supposant que ceux-ci étaient tout formés, et que les autres étaient de simples mélanges qui ne se combinaient qu'au moment de l'ignition. On conçoit, en effet, qu'au moment où l'on verse de l'antimoniate de potasse dans du sulfate de cuivre, par exemple, il peut se former du sulfate de potasse et un précipité qui consisterait en un pur mélange d'acide antimonique et d'oxide de cuivre. Mais aujourd'hui, une telle explication devient inutile, et les faits qu'on vient de rapporter, rentrent dans la catégorie des phénomènes ordinaires de l'isomérie. Il faudrait donc étudier les antimoniates sous ces deux formes.

Dans les antimoniates neutres, l'acide contient cinq fois plus d'oxigène que la base.

Les antimoniates solubles sont décomposés par les acides les plus faibles; l'acide carbonique lui-même en précipite l'acide antimonique. Quand on met leurs dissolutions en contact avec de l'eau de chaux, de baryte ou de strontiane, il se forme un précipité blanc très-abondant d'antimoniate de ces bases. La potasse devient libre.

Une dissolution d'oxide de plomb dans la potasse, mise en contact avec l'antimoniate de potasse, produit aussi sur-le-champ, un précipité d'antimoniate de plomb.

Les antimoniates alcalins peuvent se former directement, mais on les obtient presque toujours en chauffant un mélange d'antimoine et d'un nitrate alcalin. Les antimoniates insolubles s'obtiennent par voie de double décomposition ou bien par les procédés qu'on vient d'indiquer.

2083. *Antimoniate de potasse.* Il est très-probable que l'antimoniate de potasse est susceptible de plusieurs états de saturation, comme le titanate de potasse. M. Berzélius a fait quelques expériences à ce sujet.

Quand on fait chauffer une partie d'antimoine et six parties de nitre à une chaleur rouge, voisine du point de fusion de l'argent, il reste un résidu formé d'antimoniate acide de potasse et de nitrite de potasse. On lave la masse à l'eau froide, pour extraire le nitrite; il reste une poudre blanche qui est l'antimoniate acide.

Celui-ci est un bi-antimoniate qui contient

1 at. potasse	589	12,25
2 at. acide antimonique	4224	87,75
	4813	100,00

Ce sel se transforme sous l'influence de l'eau bouillante, en antimoniate neutre qui se dissout et en antimoniate très-acide qui se dépose en poudre blanche.

L'antimoniate neutre se réduit par l'évaporation en une masse demi-transparente, qui se gerce et devient opaque en se desséchant. Elle ne se dissout pas aisément dans l'eau froide, mais l'eau bouillante la dissout et ne laisse rien déposer en se refroidissant. Cet antimoniate neutre contient

1 at. potasse	589	21,8
1 at. acide antimonique	2112	78,2
	2701	100,0

On donnait autrefois à la masse provenant de la déflagration du nitre et de l'antimoine, le nom d'*antimoine diaphorétique non lavé*. On nommait la poudre blanche que laissent les lavages à l'eau, *antimoine diaphorétique lavé*. Il est à croire que l'antimoine diaphorétique doit toujours avoir la composition ci-dessus indiquée. Les anciennes recettes prescrivent, il est vrai, trois parties de nitre pour une d'antimoine; mais c'est encore beaucoup plus de nitre qu'il n'en faut. Deux parties de nitre suffiraient.

En traitant l'antimoniate de potasse par un acide, on

se procure de l'acide antimonique hydraté qui était connu sous les noms de *céruse d'antimoine*, *poudre blanche d'antimoine*, *fleurs d'antimoine fixes*, *matière perlée de Kerkringius*.

Antimoniate de baryte. C'est une poudre blanche entièrement insoluble dans l'eau ; ce composé est floconneux, léger, et ne s'attache pas au verre. Il n'est pas décomposé par l'acide carbonique de l'air ; mais l'acide nitrique lui enlève toute la baryte.

Antimoniate de chaux. Le précipité produit par une goutte d'antimoniate de potasse dans le chlorure de calcium, se dissout de nouveau, mais par l'addition de plusieurs gouttes d'antimoniate de potasse, il s'en forme un qui est permanent. Après plusieurs heures, il se convertit en une poudre demi-cristalline, qui adhère fortement au verre et ressemble parfaitement dans cet état au carbonate de chaux. Mais l'acide nitrique dissout la chaux sans effervescence, et laisse l'acide antimonique intact.

2084. *Antimoniate de zinc*. Blanc, sensiblement soluble dans l'eau, s'attache au verre sous forme cristalline. Au feu, il perd de l'eau et devient jaune ; au chalumeau sur un charbon, il n'est point réduit.

Antimoniate de protoxide de manganèse. Blanc, un peu soluble dans l'eau : séché ou humide, il ne change pas à l'air. Il devient gris par la chaleur, et à un haut degré de température, il devient blanc.

Antimoniate de protoxide de fer. Blanc ; tant qu'il est couvert de liquide, il demeure invariable. La dessication le rend gris jaunâtre. Chauffé, il donne de l'eau et devient rouge. Traité au chalumeau sur un charbon, l'antimoine se réduit et se volatilise.

Antimoniate de cobalt. Presque aussi soluble que celui de zinc. On peut ajouter beaucoup d'antimoniate de potasse à une dissolution étendue de cobalt, avant qu'un précipité durable se montre. La combinaison a une cou-

leur rose très-agréable, elle est en poudre cristalline. En la chauffant, elle perd de l'eau et devient d'un bleu violet; puis elle passe au vert foncé.

2085. *Antimoniate de cuivre*. C'est un précipité d'un vert pâle très-volumineux, qui par la dessication, passe au vert bleuâtre pâle. Il est insoluble. Chauffé, il perd de l'eau et acquiert une nuance de pistache foncée. Traité au chalumeau, il est réduit avec une légère détonation et laisse un alliage d'antimoine et de cuivre.

Antimoniate de plomb. Le nitrate de plomb donne, avec l'antimoniate de potasse, un précipité blanc parfaitement insoluble dans l'eau; ce sel desséché, reste blanc. Mais quand on le chauffe, il devient jaunâtre. Il n'est pas fusible; mais au chalumeau sur un charbon, il se réduit en un alliage de plomb et d'antimoine avec une légère détonation.

2086. *Antimoniate de mercure*. Quand on verse l'antimoniate de potasse dans une solution de sublimé corrosif, on n'obtient aucun précipité d'abord, mais au bout de quelque temps le mélange se trouble et il se forme un précipité d'un gris jaune.

Antimonites.

2087. Les combinaisons de l'acide antimonieux avec les bases, ont beaucoup d'analogie avec les antimoniates. Elles présentent aussi le phénomène de l'ignition, quand on les chauffe.

On obtient l'antimonite de potasse directement. Cet antimonite sert à préparer les autres par voie de double décomposition.

Dans les antimonites neutres, l'acide contient quatre fois plus d'oxigène que la base.

2088. *Antimonite de potasse*. On chauffe au rouge, pour l'obtenir, un mélange de potasse et d'acide antimonieux. On lave la masse à l'eau froide, pour séparer tout l'excès de

potasse. Le résidu traité par l'eau bouillante se décompose en antimonite insoluble et en antimonite neutre soluble.

L'antimonite neutre est incolore, styptique, et présente une réaction alcaline. Il contient

Potasse.	23
Acide antimonieux. . .	77
	100

M. Berzélius qui a examiné ce sel, ne s'est pas occupé des antimonites acides de potasse.

Antimonite de baryte. Il est un peu soluble dans l'eau, ne s'altère pas à l'air. Si l'on mèle une dissolution bouillante d'antimonite de potasse avec une dissolution également bouillante de chlorure de barium, l'antimonite de baryte cristallise pendant le refroidissement en petites aiguilles, d'un brillant argentin.

Antimonite de chaux. C'est une poudre blanche cristalline, difficile à dissoudre dans l'eau.

2089. *Antimonites de manganèse, de fer et de zinc.* Ils ressemblent aux antimoniates correspondans; mais ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau.

Antimonite de cobalt. C'est un sel bien plus soluble dans l'eau que l'antimonite, mais il ne donne pas de signes de cristallisation; filtré et séché, il ne donne que des grumeaux terreux d'une couleur lilas ou rouge pâle. Chauffé, il devient vert olive et abandonne l'eau. En mêlant une dissolution de cobalt avec une dissolution d'antimoniate de potasse contenant de l'alcali en excès, on obtient un précipité violet un peu soluble.

2090. *Antimonite de plomb.* Il ressemble parfaitement à l'antimoniate de plomb.

Antimonite de cuivre. Il est de couleur vert-pré qui devient vert-pistache par la chaleur. Il est insoluble. Un antimonite de potasse avec excès de base précipite des dissolutions de cuivre neutres une poudre verte ressem-

blant à l'arsenite de cuivre. Au feu, elle devient brun foncé, et la trituration la fait passer au jaune-gris.

Alliages d'antimoine.

2091. L'antimoine est susceptible de s'allier à tous les métaux. Il les aigrit beaucoup. Cette propriété a surtout été remarquée à l'égard de l'or. Il suffit que l'or en fusion se trouve placé dans le voisinage d'un creuset, contenant de l'antimoine fondu, pour qu'il devienne cassant. Il faut moins d'un millième d'antimoine pour mettre l'or hors d'état de servir à ses usages ordinaires.

Les principaux alliages de l'antimoine sont l'alliage d'antimoine et de plomb, que l'on emploie pour les caractères d'imprimerie et l'alliage d'antimoine et d'étain qui sert à faire les planches pour la gravure de la musique. On s'en sert aussi pour faire des cuillers et des fourchettes d'un coup-d'œil assez agréable, mais de peu de durée.

2092. *Antimoine et potassium.* On ne s'était point aperçu que l'antimoine réduit en présence des flux alcalins, jouissait de la propriété de décomposer l'eau et d'émettre du gaz hydrogène. C'est M. Vauquelin qui a fait le premier cette curieuse observation.

Il est presque impossible de chauffer l'antimoine au rouge, en présence d'un alcali et du charbon, sans qu'il en résulte un alliage d'antimoine et de potassium. Cet alliage peut être chargé d'une quantité plus ou moins grande de potassium. Quelquefois, il en contient assez pour prendre feu, au contact de l'air humide ou du papier humide. On augmente singulièrement cet effet, par le moyen du charbon en excès, qui donne à l'alliage une texture poreuse très-favorable à l'exaltation de ses propriétés pyrophoriques.

Geoffroy se procurait un produit très-explosif en calcinant à une température modérée un mélange d'une partie d'acide antimonique et de trois parties de savon noir. On

ajoute, peu à peu, le mélange dans un creuset rouge. Il s'allume et se boursouffle beaucoup. Quand le mélange cesse de brûler, on recouvre le creuset et on le chauffe au rouge vif. On le retire ensuite du feu et on le laisse refroidir. Ordinairement la masse est noire, homogène, poreuse et ressemble à du charbon. On n'y découvre pas trace de métal. Presque toujours, quand on ouvre le creuset, la matière est lancée en gerbe de feu et projette de toutes parts des globules incandescens. Quand cet effet ne se produit pas, il suffit d'une goutte d'eau pour le faire paraître.

M. Sérullas a étudié ces alliages, dans ces derniers temps, et a imaginé divers procédés très-simples pour les produire. Il est parvenu à les rendre tellement fulminans, qu'ils peuvent servir à enflammer la poudre sous l'eau.

Ceux qui sont bien fondus et qui se trouvent ainsi débarrassés de charbon, peuvent être substitués au potassium dans bien des cas, et sous ce rapport, ils méritent l'attention des chimistes.

2093. Par la calcination de l'émétique, il se réduit de l'antimoine, il se forme du carbonate de potasse et il reste un excès de charbon. D'après cela, on conçoit que si l'on chauffe long-temps la matière, à une assez forte chaleur rouge, il se forme un alliage de potassium et d'antimoine qui reste mêlé avec du charbon. Pour avoir cette combinaison en culot, on détruit une partie du charbon de l'émétique par le grillage, ou bien on y ajoute un sixième de son poids de nitre; on chauffe et on obtient un culot d'alliage de potassium et d'antimoine.

Quand on emploie de l'antimoine métallique et de la crême de tartre grillée jusqu'à réduction de la moitié de son poids, qu'on mêle bien les substances à parties égales, et qu'on chauffe fortement au rouge, on obtient un alliage fondu. Cet alliage ressemble à l'antimoine; il est gris-noirâtre, moins cassant et instantanément décomposé par l'eau avec dégagement d'hydrogène. Il brûle à l'air hu-

mide, en lançant parfois des étincelles. Il s'enflamme par son contact avec les corps en combustion. Il est décomposé par le mercure qui s'allie au potassium.

2094. Si on ajoute du charbon, la matière qui reste devient très-pyrophorique; elle s'enflamme à l'air avec détonation. La détonation est très-forte. Il faut avoir soin de laisser refroidir le creuset sans l'ouvrir, autrement, elle serait dangereuse.

Pour obtenir ce produit, on mélange soixante-quinze parties de crême de tartre charbonnée, cent parties d'antimoine et douze parties de noir de fumée. On place le mélange dans des creusets de la capacité de soixante-quinze grammes environ, dont le couvercle et les bords sont usés l'un sur l'autre. On entoure même la jointure d'un peu de lut. On chauffe à une bonne chaleur rouge et on laisse refroidir le creuset avant de l'ouvrir. Au bout de six ou sept heures, on enlève le couvercle, et souvent la matière prend feu et s'élance comme une gerbe d'artifice, projetant de toutes parts des globules d'antimoine incandescent. Si l'effet ne se produit pas, on le détermine par l'addition de quelques gouttes d'eau qu'on jette sur la masse.

On peut facilement se procurer l'alliage détonant, au moyen de l'émétique. Trente parties d'émétique et une partie de noir de fumée fournissent un produit doué au plus haut degré de la propriété fulminante.

Antimoine et sodium. Avec le carbonate de soude, le charbon et l'antimoine, on produit des alliages analogues aux précédens.

2095. *Antimoine et fer.* L'alliage d'antimoine et de fer est très-cassant. En chauffant l'antimoine en excès avec le fer, à une haute température, il se forme un alliage fusible contenant un atome d'antimoine et un atome de fer ou bien 70 d'antimoine et 30 de fer. Cet alliage est très-dur, blanc et peu magnétique.

Quand on augmente la quantité de fer, l'alliage devient

plus dur encore, et alors il présente une propriété singulière ; il donne des étincelles quand on le lime rudement. Réaumur, qui a découvert ce fait remarquable, produisait son alliage avec deux parties de fer pour une d'antimoine.

Les anciens chimistes réduisaient souvent le sulfure d'antimoine par le fer. Ils se procuraient ainsi de l'antimoine ferrugineux qui servait à la préparation de l'*anti-hectique de poterius*. C'est ainsi qu'on désignait le produit de la déflagration de cet antimoine avec le nitre. L'anti-hectique consistait donc en antimoniate de potasse mélangé avec des quantités variables de peroxide de fer.

Antimoine et zinc. Cet alliage est cassant, gris d'acier, dur et très-combustible.

2096. *Antimoine et étain.* C'est le *régule d'antimoine jovial* des anciens chimistes. On l'a mis en usage dans ces dernières années sous le nom de *métal d'Alger*. Cet alliage est blanc d'argent, très-cassant. Il conserve assez bien son poli au contact de l'air.

Quand il contient peu d'antimoine, il conserve assez de ductilité pour qu'on puisse le réduire en lames minces. Celles qui sont employées pour la gravure de la musique ont à peu près une ligne d'épaisseur.

L'alliage employé pour les cuillers est plus cassant. Il renferme une plus grande quantité d'antimoine. Ces alliages sont sans danger. L'antimoine ne peut pas se dissoudre dans les acides, tant qu'il y reste de l'étain.

En faisant détoner l'alliage d'antimoine et d'étain avec du nitre, on obtient un mélange d'antimoniate et de stannate de potasse. C'est le *diaphorétique de Jupiter*, ou le *diaphorétique jovial*.

Analyse des matières antimonifères.

2097. L'antimoine se dose ordinairement à l'état métallique et quelquefois à celui d'acide antimonieux. On le dose

aussi mais rarement à l'état de sulfure. Il vaut mieux décomposer celui-ci par l'hydrogène et peser le métal. Quand on se contente de peser le sulfure, il faut le chauffer assez fortement et le peser chaud, parce qu'il est très-hygrométrique. L'oxichlorure ou poudre d'algaroth est encore un moyen de dosage qui s'emploie quelquefois dans l'analyse par voie humide. Mais, si l'on veut opérer avec précision au lieu de le peser en nature, il vaut mieux le réduire par l'hydrogène.

La présence de l'antimoine complique peu les analyses. Les oxides et les sulfures d'antimoine peuvent s'analyser par l'hydrogène. On recueille dans le premier cas, l'eau au moyen du chlorure de calcium et on transforme dans le second, l'hydrogène sulfuré en sulfure de plomb au moyen d'une dissolution d'acétate acide de plomb.

2098. Les chlorures, brômures et les sels d'antimoine peuvent s'analyser au moyen de l'eau aiguisée d'acide tartrique qui rend solubles les oxides d'antimoine. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on recueille le sulfure d'antimoine formé et on l'analyse par l'hydrogène. On retrouve ensuite l'acide hydrochlorique, l'acide hydrobrômique ou l'acide du sel d'antimoine dans la liqueur et l'on procède à son dosage selon sa nature.

Il est rare qu'on soit embarrassé pour séparer l'antimoine d'un métal quelconque. L'action de l'acide nitrique qui le convertit en acide antimonieux insoluble, celle de l'eau régale qui le transforme en un chlorure décomposable par l'eau, permettent, dans presque tous les cas, d'analyser facilement ses alliages.

2099. L'antimoine et l'étain ne peuvent se séparer que par un petit nombre de procédés. Il est facile de voir que sous l'influence de la plupart des agens, ces deux corps se comportent de la même manière. M. Thénard a prouvé depuis long-temps, qu'on ne peut même pas mettre à profit l'action que l'eau exerce sur le chlorure d'antimoine, car un

mélange des deux chlorures est décomposé par l'eau, de telle sorte, qu'il se précipite tout à la fois de l'oxichlorure d'antimoine et de l'oxichlorure d'étain, L'action assez faible de l'eau sur le chlorure d'étain, se trouve donc singulièrement favorisée par la présence du chlorure d'antimoine.

M. Chaudet a indiqué une méthode un peu longue, mais assez exacte. Elle consiste à fondre l'alliage sous le charbon avec une quantité d'étain telle qu'il y ait au moins vingt parties d'étain pour une d'antimoine. On lamine l'alliage et on le fait bouillir avec un excès d'acide hydrochlorique pendant une couple d'heures. L'étain se dissout et l'antimoine reste en poudre. On laisse reposer, on décante, on lave et on pèse le métal. M. Chaudet observe même, que la présence du plomb ne contrarie pas cette action. D'ailleurs, le plomb se dose à part, au moyen de l'acide nitrique qui ne dissout que ce métal. On le précipite de la dissolution, à l'aide de l'acide sulfurique.

M. Gay-Lussac emploie une méthode bien plus simple. Il dissout l'alliage dans l'acide hydrochlorique, en ayant soin d'ajouter, de temps en temps, un peu d'acide nitrique pour déterminer la dissolution de l'antimoine. On maintient un excès d'acide hydrochlorique dans la dissolution et on y plonge une lame d'étain qui se recouvre bientôt d'une couche d'antimoine en poudre noire. On favorise la réaction, en chauffant le matras au bain de vapeur. L'antimoine doit ensuite être lavé, desséché et pesé. Si au lieu d'un alliage, il s'agissait d'analyser une dissolution des deux métaux dans l'acide hydrochlorique, il faudrait, outre l'opération précédente, en faire une autre qui consisterait à précipiter la dissolution par le zinc. On aurait ainsi tout à la fois l'étain et l'antimoine.

2100. Le sulfure d'antimoine s'analyse au moyen de l'eau régale bouillante. Il reste un résidu composé de soufre et de la gangue. Quand il est lavé et séché, on le pèse et on

brûle le soufre, dont on détermine le poids par la perte. La dissolution acide contient l'antimoine, qu'on en précipite à l'état d'oxichlorure par l'eau. Il faut ensuite saturer la liqueur par le carbonate de potasse, ce qui détermine un nouveau précipité. Enfin, dans la liqueur rendue légèrement acide, on verse du nitrate de barite et on recueille le sulfate de barite, ce qui fait connaître le reste du soufre.

L'oxichlorure précipité par l'eau est redissous dans l'acide hydrochlorique, puis décomposé par le zinc. On obtient ainsi l'antimoine métallique. Le précipité formé par le carbonate de potasse, peut contenir du fer, du cuivre, du plomb et de l'antimoine. On le traite par l'acide nitrique qui dissout tout excepté l'antimoine. En ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur, on précipite du sulfate de plomb; au moyen de l'hydrogène sulfuré on précipite du sulfure de cuivre et enfin on sépare le fer par un excès d'ammoniaque.

Il est toujours avantageux, avant d'analyser le sulfure d'antimoine, de le mettre en contact avec de l'acide hydrochlorique faible pour dissoudre le carbonate de chaux qui fait partie de la gangue. Comme la composition du sulfure d'antimoine est constante, on peut se contenter dans les essais de mines d'antimoine, du procédé suivant. On fait bouillir le minérai avec de l'acide hydrochlorique concentré qui ne dissout que le sulfure d'antimoine et on précipite celui-ci à l'état d'oxichlorure par l'eau.

2101. L'essai du sulfure d'antimoine, par voie sèche, présente beaucoup d'incertitude, à cause de la volatilité du métal et de sa tendance à former des sulfures doubles. M. Berthier a fait, à cet égard, des expériences nombreuses dont nous rappellerons les résultats.

On grille le sulfure, en ayant soin de faire usage d'une température peu élevée. On mêle le produit grillé avec son propre poids de tartre rouge et on fond le tout au creuset.

Comme le sulfure d'antimoine est décomposé par le fer, on peut faire l'essai sans grillage préalable, au moyen des mélanges suivans :

Fil de fer fin. . . .	42	ou bien	0
Battitures de fer. . .	0		60
Carbonate de soude.	100		100
Charbon	10		10
Sulfure d'antimoine.	100		100

Ces mélanges fondent très-bien au creuset brasqué, sans se boursouffler ; mais on perd de l'antimoine. On en retire 60 à 65 pour cent au lieu de 73 que le sulfure en contient.

CHAPITRE XV.

CHRÔME. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2102. Le chrôme fut découvert en 1797, par Vauquelin, dans le chrômate de plomb naturel, connu alors sous le nom de plomb rouge de Sibérie. Ce métal fut reconnu plus tard dans un minérai du département du Var. Comme celui-ci était assez abondant, il devint facile d'en tirer parti pour les besoins des arts. On en a trouvé depuis en Amérique, et tout celui qu'on exploite maintenant en provient; la mine du Var étant presque épuisée.

Le chrôme est un métal capable de former une foule de combinaisons colorées. Les arts se sont emparés de quelques-unes d'entre elles et en tirent bon parti. Le chrômate de plomb fournit de beaux jaunes à la peinture et à la fabrication des toiles peintes. L'oxide de chrôme produit de beaux verts sur les poteries.

Ce métal ressemble beaucoup au manganèse. Sa cou-

leur est analogue à celle du platine; il raie le verre et paraît susceptible d'un beau poli. Je n'ai pu le fondre en culot; je l'ai seulement obtenu en masse spongieuse dont la surface paraissait indiquer un commencement de fusion. J'employais cependant, une forge dans laquelle on pouvait fondre une livre de fer très-doux en quinze minutes, et j'ai donné deux heures d'un très-bon feu. La densité du chrôme est égale à 5,90. Lorsqu'il est pur, il n'est pas magnétique, comme on le pensait.

A l'air et à la température ordinaire, il ne s'oxide pas; mais au rouge, il absorbe l'oxigène et passe à l'état de protoxide à la surface seulement. Les acides les plus puissans même concentrés et bouillans, tels que l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide sulfurique l'attaquent difficilement.

Par voie sèche, les alcalis l'attaquent très-facilement au contraire, sous l'influence de l'oxigène. On se sert ordinairement de carbonates ou mieux de nitrates. Les chlorates alcalins l'attaquent aussi très-bien. Il passe à l'état d'acide et donne des chrômates en absorbant l'oxigène de l'air ou celui des acides qui font partie des sels employés.

Il est très-difficile d'avoir ce métal pur. Lorsqu'on chauffe l'oxide de chrôme fortement pressé dans un creuset brasqué, il ne se forme qu'une pellicule légère de chrôme, au point de contact de l'oxide et du charbon. Pour réduire l'oxide, il est donc indispensable d'y mêler du charbon. La proportion convenable est dix ou onze de charbon pour cent d'oxide. On n'obtient ainsi, qu'un mélange de charbon et de métal ou du carbure de chrôme.

Le chrôme se trouve à l'état d'oxide isolé dans l'émeraude, la diallage, la serpentine. On connaît dans la nature deux espèces de fer chrômé, du plomb chrômaté, un chrômate double de cuivre et de plomb et un chrômate double de magnésie et d'alumine. On prétend qu'il existe du chrôme dans le fer météorique, les mi-

nérais de fer en masse et quelquefois dans ceux en grains.

Ce métal se reconnaît bien au chalumeau par la couleur verte qu'il donne aux flux ; mais comme le mélange d'autres substances peut altérer la belle couleur de ces verres, il est plus sûr de traiter la matière par les alcalis au chalumeau, ou dans un creuset. La matière projetée dans l'eau, donnera une dissolution d'un jaune intense. C'est un chrômate alcalin facile à reconnaître.

Protoxide de chrôme.

2103. Cet oxide est d'un beau vert, d'autant plus foncé que la température a été plus élevée pendant sa préparation ; quelquefois, il tire sur le bleuâtre. Très-difficile à fondre, il est aussi très-difficile à réduire.

Combiné avec l'eau à l'état d'hydrate, il est vert grisâtre. On l'obtient à cet état, en décomposant les sels qu'il forme, au moyen de l'ammoniaque.

L'oxide calciné est presque inattaquable par les acides ; mais l'oxide hydraté se dissout dans les acides les plus faibles. Anhydre, il ne se dissout pas non plus dans les alcalis ; mais l'hydrate s'y dissout bien.

L'hydrogène ne le réduit pas. Le carbone ne le réduit qu'à une température très-élevée. Le soufre est sans action sur lui, mais les vapeurs du sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure.

Les alcalis, par voie humide, dissolvent un peu d'hydrate. La combinaison est peu permanente, elle se détruit à la chaleur de l'ébullition et l'hydrate se dépose de nouveau.

A la chaleur rouge, les alcalis et leurs sels le transforment par voie sèche en acide chrômique, et forment des chrômates. Les sels déterminent la suroxidation par la décomposition de leur acide ; avec les alcalis seuls, elle

est due au contact de l'air. Les terres alcalines produisent le même effet.

Chauffé avec les silicates et les borates, l'oxide se dissout et les colore en vert émeraude. Très-souvent, il reste disséminé dans les silicates sans s'y dissoudre. C'est ce qui arrive, quand on l'applique sur la porcelaine, même sur celle qui est cuite au grand feu. Aussi, les traits faits sur la porcelaine avec de l'oxide de chrôme restent-ils très-purs, ce qui permet de s'en servir d'une manière qui ne réussirait pas avec l'oxide de cobalt. Pour dissoudre cet oxide, il faut employer un verre très-fusible, tel que le strass, ou un verre quelconque à base de plomb; le borax le dissout très-bien. Au dard extérieur, la couleur devient d'un rouge faible et disparaît presque : au dard intérieur, la couleur verte reparaît. L'oxide de chrôme se dissout très-bien dans le sel de phosphore en donnant un beau vert. La soude, à la flamme extérieure, donne une couleur rouge; elle est due au chrômate qui se forme; mais au dard intérieur l'acide se réduit, et la couleur est verte.

Quand on chauffe l'oxide de chrôme jusques au rouge, il entre tout d'un coup en ignition sans éprouver d'altération chimique. Mais il est devenu insoluble dans les acides. Pour lui rendre sa solubilité, il faut le chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

L'oxide de chrôme joue le rôle de base et d'acide faibles. Il se comporte comme le peroxide de fer dans la plupart des cas. Il contient :

2 at. chrôme	703,6	70,11
3 at. oxigène	300,0	29,89
	1003,6	100,00

La préparation de l'oxide de chrôme peut s'effectuer par un grand nombre de procédés, qui sont tous fondés sur la facile réduction de l'acide chromique, en oxide de chrôme.

2104. Le chrômate de protoxide de mercure décomposé par la chaleur, laisse pour résidu de bel oxide de chrôme. Il se dégage du mercure et de l'oxigène. L'oxide coûte cher, quand il est préparé par ce moyen ; c'est celui qu'on préfère cependant, pour les fabriques de porcelaine. Cette opération est capricieuse ; tantôt elle fournit un oxide d'un beau vert, tantôt un oxide plus ou moins nuancé de brun.

On se procure le chrômate de protoxide de mercure, en précipitant une dissolution de proto-nitrate un peu acide, avec une dissolution de chrômate de potasse étendue au point de marquer 8 à 10° de l'aréomètre de Beaumé. On verse peu à peu le chrômate dans le nitrate, en ayant soin de laisser un excès considérable de ce dernier. Par ce moyen, on obtient du chrômate de mercure pur.

Mais, si l'on ajoute au sel mercuriel, un excès de chrômate de potasse, on obtient tout à la fois du chrômate de mercure, du sous-nitrate de mercure et enfin du manganésiate de mercure. Le sous-nitrate provient de l'action de l'eau sur le sel mercuriel. Le manganésiate est dû à la présence du manganèse dans la mine de chrôme, ce qui donne lieu à la formation du manganésiate de potasse dans le traitement de la mine par le nitre. On prévient la formation de ces deux sels, en laissant la liqueur acide au moment de la précipitation.

M. Dulong s'est assuré que les variations de teinte que l'on observe dans le chrômate de mercure et par suite dans l'oxide de chrôme, pouvaient être attribuées à la présence du sous-nitrate de mercure dans le précipité, ou à celle du manganésiate de mercure. Il est évident que le sous-nitrate de mercure doit être sans effet sur la pureté de l'oxide de chrôme et que sa présence influe seulement sur sa ténuité. Mais le manganésiate de mercure n'est pas dans le même cas. Sa décomposition laisse de l'oxide de manganèse pour résidu. M. Dulong admet que cet oxide en

quantité modérée est nécessaire à la production d'une belle couleur verte, au grand feu sur porcelaine. Il est au moins certain que les procédés suivans ne fournissent pas un oxide d'un bon emploi pour la porcelaine.

En traitant le chrômate de potasse par l'acide hydrochlorique concentré et bouillant, ou par un mélange d'acide hydrochlorique et d'alcool, on obtient du protochlorure de chrôme dont on précipite l'oxide par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin. On calcine ensuite l'hydrate ou le carbonate de chrôme obtenus.

Un mélange d'hydrosulfate alcalin et d'acide hydrochlorique réduit aussi l'acide chrômique du chrômate de potasse. Il se dépose du soufre. En ajoutant ensuite un alcali on obtient un dépôt vert qui, calciné, donne l'oxide de chrôme pur.

Le chrômate de potasse, chauffé avec son poids de soufre dans un creuset de terre, donne de l'oxide de chrôme, du sulfate de potasse et du sulfure de potassium. On sépare ces deux derniers corps par le lavage. Préparé par ce moyen, l'oxide est léger et très-beau. Il suffit même de faire bouillir du chrômate de potasse avec un persulfure alcalin. Il se produit, peu à peu, du sulfate de potasse et du protoxide de chrôme hydraté.

On conçoit que l'on peut arriver au même résultat, en se servant de la liqueur brute que l'on obtient en lessivant le résidu de la calcination de la mine de chrôme et du nitre. Comme elle est fortement alcaline, on y ajoute du soufre, on fait bouillir et on obtient du protoxide hydraté qui prend la place du soufre.

Avec du chrômate de plomb, chauffé à la chaleur rouge dans un creuset brasqué, on obtient de l'oxide de chrôme et du plomb métallique. On les sépare assez bien, en pulvérisant la masse et en la tamisant. Le métal applati reste sur le tamis. On traite ensuite, par l'acide nitrique, qui dissout les derniers fragmens de plomb.

Un mélange à parties égales de chrômate neutre de potasse et de sel ammoniac, fournit par la calcination une masse verte qu'on lave. Il reste de l'oxide de chrôme pour résidu.

Le chromate de potasse, chauffé dans un creuset brasqué, se réduirait, en opérant sur une petite quantité. Quand on opère en grand, il faut le mêler avec une quantité convenable de charbon. Si après avoir lavé l'oxide, il reste un excès de charbon, on grille pour le brûler. On enlève ensuite les cendres qui restent mêlées à l'oxide ainsi préparé, par un lavage fait à l'acide hydrochlorique faible.

Le bichrômate de potasse chauffé au blanc, pendant un temps assez long, passe à l'état de chrômate; l'excès d'acide se transforme en protoxide que l'on obtient sous forme de paillettes. Ce moyen donne le plus bel oxide.

2105. Cet oxide se trouve dans la nature. Il est vert, pulvérulent. Il se rencontre disséminé dans l'arkose granitoïde, aux *écouchets*, près de l'établissement du Creusot. L'oxide de chrôme naturel est inattaquable par les acides.

La composition des masses où on le rencontre varie beaucoup. En voici quelques exemples :

	Vert pomme.	Vert terne.	Vert gris.
Silice.	64,0	52,0	84,0
Alumine	23,0	27,0	4,5
Chaux	2,5	4,5	0,0
Oxide de fer . .	0,0	2,0	1,0
Oxide de chrôme.	10,5	13,0	2,5
	100,0	98,5	92,0

Deutoxide de chrôme.

2106. Il est brun, peu permanent; à la chaleur rouge il passe à l'état de protoxide. L'acide hydrochlorique produit le même effet, en donnant un dégagement de chlore. S'il forme des sels, ils sont peu permanens. Il paraît qu'il contient un tiers d'oxigène de plus que le protoxide pour

la même quantité de métal, c'est-à-dire quatre atomes d'oxigène pour deux atomes de métal.

Le nitrate de protoxide, chauffé seulement à une température suffisante pour décomposer l'acide nitrique, laisse, pour résidu, du deutoxide de chrôme; mais il est difficile de l'avoir pur. Quand la température est arrêtée à un degré trop faible, il reste du sous-nitrate, et quand on la porte trop haut, le deutoxide se trouve mélangé de protoxide.

M. Mauss a essayé de prouver que le deutoxide de chrôme n'existe pas, et que la matière ainsi désignée n'est autre chose que du chrômate de protoxide de chrôme. Voici quelques-uns de ses argumens.

Suivant Vauquelin, on obtient du deutoxide en chauffant le chrômate d'ammoniaque. Ayant chauffé ce sel graduellement, jusqu'à la température à laquelle il commence à se décomposer, M. Mauss a vu la décomposition de toute la masse se faire en un instant et souvent avec production de lumière. Le résidu est du protoxide pur.

Si l'on chauffe du nitrate de protoxide de chrôme, le résidu retient toujours de l'acide nitrique, qu'on ne peut chasser entièrement sans convertir le tout en protoxide pur. On avait cru que le produit brun formé d'abord n'était décomposé qu'à la chaleur rouge; mais il n'en est point ainsi; la décomposition a lieu beaucoup au dessous du rouge, et à une température à peine plus élevée que celle qui décompose l'acide chrômique.

Le précipité brun que l'on obtient en mélant du chrômate de potasse avec du chlorure de chrôme est considéré comme du deutoxide de chrôme. Selon M. Mauss, il se décompose peu à peu, par de nombreux lavages à l'eau froide; il reste de l'oxide vert de chrôme, et l'eau entraîne de l'acide chrômique. L'eau bouillante opère cette décompositition plus promptement. L'alcool affaibli ou une dissolution de sel ammoniac agissent de même. Ces résultats seraient décisifs, mais ils sont contestés par M. Berzélius.

M. Mauss cite encore les faits suivans. Le deutoxide de chrôme mis en digestion avec de l'acétate de plomb, donne du chrômate de plomb et de l'acétate de protoxide de chrôme. La potasse le convertit en protoxide de chrôme et en chrômate de potasse. Traité par l'acide arsenique, il donne de l'arséniate de protoxide de chrôme et de l'acide chrômique qui reste en dissolution.

Il est évident que le deutoxide de chrôme demande un nouvel examen avant qu'on puisse prononcer sur sa nature. M. Mauss a obtenu un chrômate de chrôme soluble qui sera examiné plus loin.

Acide chrômique.

2107. Il est rouge de rubis; sa dissolution est jaune brun très-foncée; elle a une saveur acide et styptique. Évaporée jusqu'à siccité à une douce chaleur, elle laisse une croûte brune. Il en est de même en l'évaporant dans le vide, à côté de l'acide sulfurique concentré. A peine expose-t-on cette croûte à l'air qu'elle tombe en déliquescence. L'alcool dissout l'acide chrômique en grande quantité même à froid. Mais en élevant la température il réagit sur lui, donne de l'acide formique, de l'éther et de l'oxide de chrôme.

Les corps avides d'oxigène, le fer, le zinc, l'étain, le cuivre et leurs protoxides le ramènent à l'état de protoxide.

Il forme avec l'acide sulfurique un composé qui cristallise par l'évaporation. Il est déliquescent; sa couleur est celle de l'acide chrômique. La chaleur le transforme en oxigène et en sulfate de protoxide.

L'acide chrômique est le plus fort des acides métalliques. Il forme des sels neutres avec les alcalis. Il renferme

1 at. chrôme . . .	352	53,98
3 at. oxigène. . .	300	46,02
	652	100,00

M. Mauss s'est procuré de l'acide chromique très-pur, en traitant le bichromate de potasse par l'acide fluo-silicique. Il se dépose du fluo-silicate de potasse. On décante la liqueur et on l'évapore à sec sur un feu très-doux. On reprend le résidu par un peu d'eau qui dissout l'acide chromique pur et qui laisse un résidu faible de fluo-silicate de potasse. On décante de nouveau. Il faut se garder de filtrer, car l'acide chromique concentré charbonnerait le papier.

Protochlorure de chrôme.

2108. Le proto-chlorure de chrôme s'obtient, en traitant le chrômate de plomb par l'acide hydrochlorique. On évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool, pour séparer tout le chlorure de plomb. Ce chlorure dissous, est d'un beau vert. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Évaporé à sec, il présente une masse boursoufflée, légère, d'une couleur rose hortensia. Chauffé en vase clos, il se vaporise en écailles de couleur fleurs de pécher. Chauffé à l'air, une partie se vaporise, l'autre laisse pour résidu de l'oxide. Il contient

1 at. chrôme	352	34,5
3 at. chlore	663	65,5
	1015	100,0

Perchlorure de chrôme.

2109. Le perchlorure de chrôme est un liquide rouge intense, très-volatil, qui décompose l'eau et se transforme en acides chrômique et hydrochlorique. Il est subitement décomposé par le phosphore avec production de lumière. Le soufre le décompose aussi. Quand on verse du perchlorure de chrôme sur de la fleur de soufre, celle-ci s'enflamme; il se forme du chlorure de soufre et du sulfure de chrôme. Il agit fortement sur le mercure. Il dissout l'iode. Il décompose le gaz ammoniaque avec production de lumière. On l'obtient en chauffant le chrômate de plomb ou celui de potasse avec du sel marin et de l'acide

sulfurique dans une cornue de verre; il faut employer de l'acide sulfurique concentré, et éviter la présence de l'eau.

A peine a-t-on versé l'acide sulfurique sur le mélange, qu'il se développe des vapeurs semblables à celles de l'acide nitreux pour la couleur. C'est le perchlorure de chrôme. Si on le fait passer au travers d'un récipient refroidi, il se condense en un liquide d'une magnifique couleur rouge de sang. Outre le perchlorure de chrôme, il se forme dans cette opération du chlore et même de l'acide hydrochlorique. Il reste pour résidu des sulfates de plomb, de soude et de chrôme. Le perchlorure de chrôme contient

1 at. chrôme	352	21
6 at. chlore	1326	79
	1678	100

Brômure de chrôme.

2110. La solution du brômure de chrôme est verte et devient brunâtre par la concentration. Sa saveur est sucrée et astringente. Le brômure de chrôme est déliquescent et difficilement cristallisable.

Sulfure de chrôme.

2111. Le soufre ne s'unit pas directement au métal. Mais si on chauffe le protochlorure avec son poids de soufre, il se dégage des traces d'acide hydrosulfurique ou hydrochlorique, puis du soufre et enfin du chlorure de soufre en abondance. Le résidu est une poudre noire qui se compose de sulfure de chrôme et de chlorure non décomposé.

L'oxide de chrôme, décomposé dans un tube de porcelaine par le sulfure de carbone, donne un sulfure qui lui correspond. Il contient donc

1 at. chrôme.	703,6	53,8
3 at. soufre.	603,3	46,2
	1306,9	100,0

On peut encore le préparer au moyen d'un persulfure alcalin. Pour cela, on chauffe dans un creuset brasqué,

de l'oxide de chrôme, du carbonate de potasse et du soufre. Le résidu contient du sulfure de chrôme en paillettes grisâtres et du sulfure de potassium qu'on en sépare très-bien par l'eau.

Ce sulfure est friable, onctueux au toucher et tache les corps comme la plombagine. Légèrement chauffé, il brûle à l'air comme un pyrophore et se transforme en oxide de chrôme et en gaz sulfureux. Il n'est pas attaqué par l'acide nitrique, mais il se dissout dans l'eau régale.

Sels de chrôme.

2112. Il existe des sels de protoxide; on a aussi admis des sels de deutoxide, mais selon M. Mauss, il ne pourrait pas s'en former. Les sels de protoxide sont vert émeraude, ou améthyste. Ces couleurs étant complémentaires, l'une se montre par réflexion et l'autre par réfraction. Ces sels ont une saveur douceâtre. Ils précipitent en vert grisâtre par les alcalis et les carbonates alcalins même saturés; en vert par les cyanoferrures et les hydrosulfates. Les dissolutions ne sont pas troublées par l'hydrogène sulfuré. La noix de galle les précipite en brun.

Sulfate de chrôme. Très-soluble, vert jaunâtre. Il forme des sels doubles. Celui de potasse ainsi que celui d'ammoniaque cristallisent en octaèdres réguliers comme l'alun; ils sont vert intense au reflet et améthystes par transparence. Ils sont bien plus solubles à chaud qu'à froid, et fournissent des cristaux d'un assez gros volume.

Ces sulfates, décomposés par la chaleur, donnent de l'oxide de chrôme. Celui qu'on retire du sulfate simple est d'une belle nuance.

Nitrate de chrôme. Vert, incristallisable; la chaleur le décompose facilement. On peut, en le chauffant à un certain degré, le convertir en deutoxide de chrôme.

Silicate. Il n'est pas fusible, aussi le forme-t-on imparfaitement. On peut se procurer des silicates doubles; ils sont verts.

Carbonate. Vert clair, pulvérulent, soluble dans les acides faibles. On l'obtient en précipitant les dissolutions de chrôme par un carbonate alcalin.

Chrômates.

2113. Les chrômates se décomposent presque tous à une température élevée ; les chrômates de la première section résistent seuls à cette épreuve. L'acide des chrômates qui se décomposent est toujours ramené à l'état de protoxide.

Presque tous les chrômates des cinq dernières sections sont insolubles à l'état neutre. Les chrômates solubles sont ceux à base de potasse, de soude, de strontiane, de chaux, de magnésie, de cobalt et de nickel. Tous se dissolvent dans les acides forts ; les dissolutions peuvent être décomposées par les acides sulfureux, hydrosulfurique et hydrochlorique. Les persulfures alcalins, l'alcool, l'acide tartrique et beaucoup d'autres corps sans doute produisent le même effet ; on obtient des sels de protoxide de chrôme ou même du protoxide de chrôme.

Le chrômate de potasse et en général les chrômates solubles forment dans les dissolutions métalliques des précipités, qui sont caractéristiques. Avec les sels de plomb et de bismuth, il se forme des chrômates de ces métaux qui sont d'un beau jaune. Avec les sels de protoxide de mercure, un chrômate d'un beau rouge. Avec les sels d'argent, un chromate pourpre. Avec les sels de protoxide de fer et de manganèse, la réaction est plus compliquée. C'est un composé de protoxide de chrome et de sesquioxide de fer ou de manganèse qui se produit.

Les sels de peroxide de fer, de nickel, de zinc, ne sont pas précipités.

Chrômate de potasse.

2114. Il est jaune et cristallise en prismes transparens ; sa saveur est fraîche, amère et désagréable. L'eau en dissout à peu près le double de son poids. L'alcool en dissout à peine. L'acide chromique et les acides puissans, versés

dans une dissolution concentrée de chromate de potasse, en précipitent du bichromate en petits cristaux rouges.

Ce sel est inaltérable à l'air. A la chaleur rouge, il fond et cristallise en se solidifiant. Il contient :

1 at. potasse	589	47,5	100
1 at. acide chrômique	652	52,5	
	1241	68,9	100
10 at. eau	562	31,1	
	1803		

Le chrômate de potasse se prépare au moyen de la mine de chrôme ou chrômite de fer, qui contient en outre du manganèse, de l'alumine et de la silice.

La mine pulvérisée est mêlée avec du nitrate de potasse; on emploie ces matières à parties égales. On place le mélange dans un creuset et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge; la matière se boursouffle et finit par se prendre en masse poreuse. Il se dégage du deutoxide d'azote. Il se forme du chrômate, du silicate, de l'aluminiate et quelquefois du manganésiate de potasse. Le peroxide de fer devient libre. La calcination terminée, on délaye le résidu dans l'eau bouillante qui dissout le chromate de potasse. Comme une partie du minerai seulement a été attaquée, on attaque le résidu par l'acide muriatique étendu d'eau, qui dissout l'oxide de fer et l'alumine, et on traite de nouveau la partie insoluble, par le nitre.

La dissolution aqueuse est fortement colorée en jaune. C'est un mélange de chrômate de potasse, de silicate de potasse et d'aluminate de potasse. On sépare l'alumine en versant de l'acide nitrique jusqu'à neutralité. Si on dépassait ce terme, il conviendrait d'ajouter un peu de carbonate alcalin. On rapproche alors et on fait cristalliser. On sépare le chrômate et le nitrate de potasse. Le chrômate se purifie par des dissolutions et des cristallisations répétées. Si, au lieu d'acide nitrique, on avait employé de

l'acide sulfurique, le sulfate en cristallisant, se serait mêlé, peut-être combiné avec le chrômate. Ils sont isomorphes : les fabricans fraudent souvent par ce moyen.

Le chrômate de potasse se prépare aujourd'hui en grand, pour les besoins des fabriques de toiles peintes. On modifie légèrement le procédé ci-dessus indiqué. Pour éviter la fusion du mélange, on emploie deux parties de minérai pour une de nitre. La calcination s'opère dans un four à réverbère. Le résidu lessivé à l'eau bouillante, fournit du chrômate neutre, sans qu'on ait besoin d'ajouter plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut strictement, pour précipiter l'alumine dissoute.

La mine non attaquée se retrouve par le moyen de l'acide hydrochlorique qui la débarrasse de l'alumine et de l'oxide de fer.

Pour avoir des chromates à bas prix, il faudrait traiter en Amérique même, la mine de Baltimore avec le nitrate de soude du Pérou. On apporterait en Europe du chromate de soude dont les usages seraient les mêmes que ceux du chromate de potasse.

Bi-chrômate de potasse.

2115. Ce sel cristallise en larges tables rectangulaires. Il est d'un rouge intense ; sa poussière est orangée. A 17 degrés, il se dissout dans dix parties d'eau ; il est insoluble dans l'alcool. Il est anhydre et peut se fondre sans se décomposer. L'eau chaude en dissout plus que l'eau froide, et donne par refroidissement des cristaux rouges de sang. Il est inaltérable à l'air. Sa saveur est fraîche, amère et métallique. Sa densité est de 1,8. A la chaleur blanche, la moitié de son acide se décompose en oxide de chrôme d'une très-belle couleur et il reste du chrômate. Les corps avides d'oxigène, le soufre, le carbone, etc., le décomposent plus facilement que le chrômate. L'acide acétique produit lui-même cet effet par une chaleur soutenue.

Le bi-chrômate de potasse est anhydre. Il se compose de

1 at. potasse	31,16
2 at. acide chrômique	68,84
	100,00

On l'obtient par la même méthode que le sous-chrômate; on rend la liqueur acide, et on fait cristalliser. Si on employait l'acide sulfurique, on aurait un sel mélangé de sulfate de potasse.

2116. *Chrômate de soude.* Il fournit des cristaux jaunes tellement solubles que le moindre changement de température suffit pour les fondre dans leur eau de cristallisation.

Bi-chrômate de soude. Il est analogue à celui de potasse. Seulement il est plus soluble.

Chrômate de barite. Ce sel est jaune serin; il se dissout dans l'acide nitrique; il est très-peu soluble dans l'eau, et même insoluble dans celle qui renferme d'autres sels. L'acide sulfurique le décompose; l'acide hydrochlorique concentré le convertit en chlorures de barium et de chrôme. Il contient :

Baryte.	59,88
Acide.	40.12
	100,00

On l'obtient par double décomposition.

Chrômate de chaux. Ce sel est soluble dans l'eau; il cristallise en plaques soyeuses.

Chrômate de magnésie. Le chrômate neutre est d'un beau jaune; il est très-soluble et cristallise en prismes à six pans. Le chrômate acide est rouge.

Chrômate de nickel. Le chrômate acide est soluble, mais il se forme souvent dans les liqueurs qui le contiennent un dépôt de chrômate neutre pulvérulent. Le chrômate acide cristallise. La chaleur décompose facilement ces chrômates qu'elle convertit en oxides de chrôme et de nickel.

Chrômate de chrôme. Par une digestion à froid, l'acide chrômique dissout très-facilement l'hydrate de chrôme, et même le carbonate. La dissolution est aussi brune que celle de l'acide chrômique; elle ne se trouble point par l'ébullition, et par l'évaporation elle laisse une masse cassante d'apparence résineuse, sans la moindre marque de cristallisation; elle attire l'humidité de l'air, se dissout

dans l'alcool froid sans se décomposer, et ne donne aucun précipité avec l'acide carbonique.

M. Mauss y a trouvé

4 at. acide chrômique	72,21
1 at. protoxide de chrôme	27,79
	100,00

On doit par conséquent considérer ce composé comme un sel acide dans lequel l'oxigène de l'acide est quadruple de celui de la base.

Chrômate de peroxide de fer. Le chrômate de peroxide de fer se comporte exactement comme le chrômate de protoxide de chrôme. Il est décomposé par l'eau chaude; il reste du peroxide de fer, et l'eau emporte en dissolution l'acide et une portion de l'oxide.

L'acide chrômique saturé d'hydrate de peroxide de fer, donne un produit qui contient :

Peroxide de fer	25,06
Acide chrômique.	74,94
	100,00

Chromate de manganèse. L'acide chrômique dissout le carbonate de manganèse. La dissolution est brune. Ce sel a une saveur âpre, métallique. Il ne cristallise pas et se décompose par l'évaporation. Il se forme une poudre noire qui est sans doute du chrômite de sesquioxide de manganèse.

Chromites.

Le protoxide de chrôme calciné ne s'unit pas aux alcalis. Son hydrate donne avec eux des composés peu permanens. Les chrômites métalliques sont peu connus. On en forme en versant du chrômate de potasse dans une dissolution saline dont l'oxide est très-avide d'oxigène. Telles sont celles des protoxides de fer, de manganèse et d'étain. Il se forme des chrômites de peroxide.

2117. C'est ici qu'on place ordinairement le principal minérai de chrôme connu sous le nom de *chromate de fer*, de *chromite de fer* ou de *fer chromé*. Sa nature est encore assez mal connue, ce qui permit des suppositions qu'on trouvera plus loin. On a dit que ce minérai était identique avec le précipité formé par un chrômate alcalin dans un sel de protoxide de fer, mais il suffit de comparer les résultats de l'analyse du fer chrômé naturel avec la compo-

sition que le calcul assigne au composé ou au mélange qui se précipite par la réaction des deux sels pour être convaincu que cette assertion n'est pas fondée.

Quoi qu'il en soit de la nature du fer chrômé, il contient toujours du chrôme, du peroxide de fer, de l'alumine et de la silice. Il est peu attaquable par les acides et il ne cède même qu'avec difficulté à celle des alcalis ou du nitre à la chaleur rouge prolongée. Le fer chrômé s'analyse de la manière suivante.

On le pulvérise avec un grand soin et on délaye la poudre dans l'eau, pour en extraire par décantation les parties les plus ténues. On mêle cette poudre fine avec deux fois son poids de nitre et une fois son poids de potasse caustique. On chauffe le mélange pendant deux heures au creuset d'argent. On lessive la masse avec de l'eau qui laisse un résidu formé de minérai intact, de peroxide de fer et de silicate acide d'alumine et de potasse. La liqueur contient du chrômate de potasse, du silicate et de l'aluminate de potasse, ainsi qu'un excès de potasse.

Pour analyser le résidu on le met en contact avec de l'acide hydrochlorique affaibli qui dissout la potasse, l'alumine, le peroxide de fer et même la silice. Il ne reste donc que le minérai non attaqué; on le recueille et on le pèse. On sépare l'alumine, l'oxide de fer et la silice par les moyens ordinaires.

La liqueur qui contient le chrômate, le silicate et l'aluminate de potasse doit être saturée avec soin par l'acide nitrique. L'alumine se dépose pure. On évapore à sec et on reprend par l'eau; il reste un résidu formé de silice et d'un peu d'alumine. On ajoute à la liqueur de l'acide hydrochlorique et de l'hydrosulfate d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'acide chrômique soit ramené à l'état d'oxide de chrôme. On fait bouillir et on filtre pour séparer le soufre. On précipite enfin l'oxide de chrôme par l'ammoniaque.

Il existe au moins deux variétés de fer chrômé; celui du Var et celui d'Amérique.

2118. Le fer chrômé du département du Var se rencontre en masses amorphes, d'un brun noirâtre avec un léger éclat métallique; il raye le verre et n'exerce aucune action sur le barreau aimanté. Sa poussière est grise; sa densité égale 4,03.

Le fer chrômé de l'île à Vache près St-Domingue, s'y trouve sur le bord de la mer, en couches de deux à trois centimètres, pêle-mêle avec du sable blanc. C'est un faible ruisseau qui entraîne ce sable chrômifère et qui le dépose à son embouchure. Cette variété de fer chrômé contient beaucoup de substances mélangées. On y trouve du fer titané que l'on peut en séparer par le barreau aimanté. A l'aide de l'acide hydrochlorique, on enlève toutes les matières calcaires. Enfin, par le lavage et la décantation, on entraîne toutes les parties terreuses. Le fer chrômé pur est alors en grains très-petits, cristallisé en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatans comme la houille. Il contient

	Du Var.	De l'île à Vaches.	De Silésie.
Oxide de chrôme.	37	37,0	32,3
Peroxide de fer. .	35	36,0	41,0
Alumine.	21	21,5	16,0
Silice	2	5,0	8,0
	95	99,5	97,3

Dans ces variétés, l'oxide de chrôme, l'oxide de fer et l'alumine contiennent d'égales quantités d'oxigène. On pourrait supposer avec assez de vraisemblance, que le chrôme s'y trouve à un état d'oxidation particulier et analogue au protoxide de fer. Ce minéral correspondrait ainsi par sa composition, au fer oxidulé et au franklinite dont il a d'ailleurs la forme cristalline. L'alumine et le peroxide de fer joueraient le rôle d'acide et l'oxidule de chrôme celui de base.

2119. On trouve dans la nature une autre variété de fer chrômé. C'est celle qui se rencontre à Baltimore, à Chestercoutz en Pensylvanie et dans les monts ourals. A Baltimore, ce fer chrômé se présente en masses cloisonnées ou en gros grains amorphes empatés d'une stéatite blanche ou verdâtre. Il est noir gris, possède un éclat analogue à celui de l'anthracite; sa cassure est imparfaitement lamelleuse. Il contient

	Baltimore.	Oural.	Styrie.
Oxide de chrôme.	51,6	53,0	55,5
Peroxide de fer. .	35,0	34,0	33,0
Alumine	10,0	11,0	6,0
Silice.	3,0	1,0	2,0
	99,6	99,0	96,5

Dans cette variété, les quantités d'oxigène de l'alumine, de l'oxide de fer et de l'oxide de chrôme sont comme les nombres 1, 2, 3 ou 3, 6, 9. En supposant le chrôme à l'état d'oxidation particulier dont on vient de parler, ce minéral se rapprocherait par sa nature de l'oxide de fer des battitures.

Voici, pour rendre cette exposition plus claire, les formules qui me paraissent les plus vraisemblables.

Fer chrômé du Var. . . . . $ChO + Fe^2O^3$
Id. de Baltimore. . $3ChO + Fe^2O^3$

L'existence d'un oxide de chrôme correspondant au protoxide de fer n'a rien d'invraisemblable. Il est du reste bien entendu que le peroxide de fer peut être remplacé dans ces composés par de l'alumine, comme cela a lieu en effet.

Analyse des matières chromifères.

2120. La présence du chrome est toujours facile à constater, à cause de l'action que la potasse ou le nitre exercent sur lui et de la couleur jaune intense du chrômate qui en résulte. Le chrômate de potasse ainsi obtenu, se reconnaît d'ailleurs au moyen des caractères propres aux chrômates.

Le chrôme se dose à l'état de protoxide ou bien à celui de chrômate de baryte ou de plomb.

Le dosage à l'état de protoxide est préférable aux autres, à cause de la difficulté qu'on éprouve à former les chrômates insolubles à un état de saturation constant et à cause de la légère solubilité du chromate de baryte. Pour doser le chrôme à l'état de protoxide, on peut mettre en usage plusieurs moyens. Dans les dissolutions, on ramène l'acide chrômique au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide hydrochlorique, à l'état de protoxide, que l'on précipite ensuite par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins. Quand on veut doser par les chrômates, si la liqueur renferme le chrôme à l'état d'acide, on la neutralise et on précipite par les acétates de baryte ou de plomb.

CHAPITRE XVI.

Urane. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2121. L'urane a été découvert en 1787. Klaproth est le premier chimiste qui l'ait reconnu, en examinant un minéral désigné sous le nom de *pechblende*, qui provenait de la mine de Johangeorgenstadt, en Saxe. Il l'avait obtenu à l'état métallique, par la calcination de son oxide dans un creuset brasqué. Il est probable que c'était du carbure d'urane. Ce produit n'était pas fondu, mais offrait une masse poreuse ayant l'apparence métallique du fer. Bucholz, en traitant l'oxide par le charbon, a également obtenu une masse grisâtre et d'un faible éclat métallique. En opérant ainsi, on ne se procure dans la plupart des cas qu'une masse noire composée de petits grains d'un éclat faible, donnant une poussière chocolat : c'est probablement un carbure d'urane.

Arfwedson de son côté et Lecanu, en même temps, ont réduit l'oxide d'urane par le gaz hydrogène, à la chaleur rouge. Ils ont obtenu une poudre d'un brun obscur. La réduction s'opère facilement et avec ignition. Pour savoir si c'était de l'urane métallique, Arfwedson a cherché à obtenir le même résultat avec des combinaisons ne contenant pas d'oxigène : il y est arrivé en décomposant par l'hydrogène le chlorure double d'urane et de potassium. La décomposition est toujours imparfaite. Une portion de l'urane se réduit, mais il reste beaucoup de chlorure d'urane avec le chlorure de potassium.

Ainsi obtenu, l'urane est en grains octaëdres réguliers, gris-foncé, et d'un éclat métallique ; à la loupe, ils pa-

raissent légèrement transparens sur les bords. Leur couleur paraît alors d'un brun rougeâtre. Leur poussière a la même couleur.

Berzélius obtient ce métal avec l'oxalate neutre d'urane qui, chauffé en vase clos, donne du métal et de l'acide carbonique.

2122. L'urane s'obtient donc facilement à l'état métallique. Mais son extrême infusibilité ne permet pas de le réunir en culot. Il est un peu transparent. Il est très-combustible, brûle à l'air, à la chaleur rouge et se transforme en protoxide. A la température ordinaire, l'air, même humide, exerce peu d'action sur lui. Les acides sulfurique et hydrochlorique sont sans action sur lui. L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent facilement, et l'amènent au maximum d'oxidation. La dissolution dans l'acide nitrique est très-rapide, parce que de tous les métaux c'est celui qui demande le moins d'oxigène pour s'oxider. Il ne décompose pas l'eau pure, mais cette décomposition s'effectue à l'aide d'un acide.

2123. On connaît cinq minérais d'urane au moins: 1° l'oxide noir ou pechblende; 2° l'hydrate de deutoxide; 3° l'uranite jaune ou phosphate double d'urane et de chaux; 4° le chalkolite ou uranite vert ou phosphate double d'urane et de cuivre; 5° une combinaison d'urane et d'acide tantalique. On rencontre aussi du sulfate de deutoxide.

Protoxide d'urane.

2124. Ce protoxide se présente sous forme pulvérulente, quelquefois cristalline. Il est gris-noir avec un aspect métallique, quand il a été fortement chauffé. Réduit en poudre, il est verdâtre. Il est infusible. Calciné, il se dissout difficilement dans l'acide sulfurique et hydrochlorique étendus d'eau; mais à l'aide de l'ébullition, il se dissout complètement dans ces acides concentrés. Il se dissout faci-

lement dans les acides oxigénans. L'hydrogène sulfuré le réduit à l'aide de la chaleur ; il n'en résulte pas un sulfure ; mais il se forme de l'urane métallique, de l'eau et de l'acide sulfureux avec un petit dépôt de soufre. Le potassium le réduit. Le protoxide ressemble beaucoup au métal ; se comporte comme lui avec les acides et les corps oxigénans.

L'hydrate de protoxide est vert grisâtre, floconneux. Il absorbe aisément l'oxigène de l'air, et devient jaune en passant à l'état d'hydrate de deutoxide. Il présente un phénomène assez remarquable. Bouilli dans de l'eau privée d'air par l'ébullition, il abandonne son eau ; alors, il se dissout plus difficilement dans les acides oxigénans et il est presque insoluble dans les autres. C'est l'oxide métallique le moins oxigéné. Il est composé de

1 at. urane	2712	96,42
1 at. oxigène	100	3,58
	2812	100,00

On le prépare en calcinant l'urane très-divisé au contact de l'air ou même de l'oxigène. L'oxide formé est toujours du protoxide. M. Arfwedson l'obtient aussi en décomposant l'hydrate de deutoxide ou le percarbonate au moyen de la chaleur. Mais la présence d'un peu d'alcali empêche cette décomposition. Elle ne réussit bien qu'avec du nitrate d'urane très-pur que l'on décompose au feu. On réussit plus sûrement en calcinant l'uranate d'ammoniaque, en vase clos. Il se dégage de l'eau, de l'azote et de l'ammoniaque. Il reste du protoxide.

Il reste quelque incertitude sur la nature de cet oxide, ainsi que sur celle des principales combinaisons de l'urane.

Peroxide d'urane.

2125. Le peroxide d'urane joue le rôle de base et celui

d'acide. Sa tendance à s'unir aux bases ou à se combiner avec les acides est même telle, qu'il est presque impossible de l'obtenir isolé par précipitation. D'un autre côté, il se réduit si facilement qu'on ne peut pas le préparer par la décomposition de son nitrate, de son carbonate ou même de son hydrate.

On ne l'a pas obtenu encore à l'état sec et pur.

L'hydrate auquel il donne naissance est jaune-foncé très-éclatant. On l'obtient en exposant à l'air de l'hydrate de protoxide bien lavé d'abord avec de l'eau bouillie. Si on lavait celui-ci avec de l'eau aërée avant qu'il fût soustrait à la présence de l'excès d'alcali précipitant, on aurait un uranate de cet alcali mélangé à l'hydrate de peroxide. En précipitant une dissolution de peroxide d'urane par une base, on n'obtient pas un hydrate, mais un uranate de cette base.

L'hydrate de peroxide ne donne pas de peroxide par la calcination à la chaleur rouge; il passe au protoxide; à plus forte raison, à la chaleur blanche. Il se combine bien avec les acides et forme de très-beaux sels doubles avec les bases alcalines. A l'état d'hydrate, il absorbe les alcalis, et forme avec eux des sels d'un très-beau jaune. Ces uranates ressemblent à l'hydrate, pour la couleur et l'aspect. Ils ont la propriété de passer au travers des filtres, quand on les lave avec de l'eau pure. Aussi, dans les analyses faut-il employer des dissolutions de sel ammoniac pour les lavages et encore perd-on toujours une portion du peroxide d'urane.

L'hydrate de peroxide d'urane est soluble dans les carbonates alcalins et surtout dans les bi-carbonates. Quand les dissolutions sont concentrées, elles laissent déposer des cristaux de carbonate double qui ne se redissolvent pas aisément. Celui d'ammoniaque, en particulier, ne se dissout qu'à la faveur d'un grand excès de carbonate d'ammoniaque. Une dissolution d'urane dans le carbonate

d'ammoniaque se décompose en partie par l'ébullition et fournit un dépôt jaune qui est un sous-carbonate d'urane et d'ammoniaque.

2126. Arfwedson a trouvé entre les quantités d'oxigène du protoxide et du deutoxide, tantôt le rapport de 2 à 3, tantôt celui de 3 à 5; ce qui laisse du doute sur la composition du dernier, car la composition du protoxide est bien établie. Je pense que le premier rapport est le plus probable d'après les analyses des sels d'urane faites par Bucholz.

Le peroxide d'urane contiendrait dans la première supposition

2 at. urane	5424	94,73
3 at. oxigène	300	5,27
	5724	100,00

Le peroxide d'urane s'unit à la silice et forme des silicates doubles, d'une couleur topaze ou jaune-orange. Il donne cette dernière couleur à la température des moufles à porcelaine. Chauffé davantage, il devient brun, puis noir. Pour avoir un noir parfait, on y ajoute une couleur bleue, celle du cobalt, par exemple.

On emploie ce peroxide dans la peinture sur porcelaine en Allemagne. En France, on s'en est peu servi, soit qu'on ait trouvé la couleur capricieuse, soit que son prix ait paru trop élevé. C'est une belle nuance.

L'hydrate de peroxide se rencontre dans la nature. Il est rare et paraît provenir de l'altération du pechblende par l'air.

2127. *Pechblende.* On trouve ce minéral à Johangeorgenstadt en Saxe, à Joachimsthal en Bohême et à Kœnisberg en Norwége. Il est compacte, amorphe, noir-grisâtre, présente quelquefois l'éclat métallique; il ressemble à un schiste houiller. Sa densité varie de 6,4 à 7,5. Il est presque toujours accompagné d'argile bitumineuse, de carbonates de chaux et de magnésie, de pyrite quelquefois ar-

sénicale, de pyrite cuivreuse, de galène, de blende, de mispickel, d'argent sulfuré, de carbonate de fer et d'oxide de fer.

Il est presque inattaquable par l'acide hydrochlorique, qui dissout la chaux, la magnésie, l'oxide de fer. L'acide nitrique l'attaque facilement, et dissout l'urane et les autres métaux oxidables. L'eau régale agit de la même manière. Il y a des échantillons de pechblende bien différens les uns des autres ; ce qui se conçoit aisément puisque c'est un mélange et non pas une combinaison chimique. Voici un exemple de composition d'après Klaproth :

Protoxide d'urane. . . .	86,5
Protoxide de fer.	2,5
Galène.	6,0
Silice.	5,0
	100,0

Mais loin de s'en rapporter à cette analyse, faite sans doute sur un échantillon de choix, il faut toujours compter sur une composition beaucoup plus compliquée, et admettre dans le pechblende la présence du cuivre, de l'arsenic, de l'argent, du fer, du zinc, du cobalt et peut-être du nickel. La proportion de protoxide d'urane est très-variable, car on en retire quelquefois moins de 50 pour 100. Arfwedson n'en a obtenu que 65 pour 100.

2128. C'est toujours du pechblende que l'on retire l'urane. Le procédé le plus simple est celui qui a été mis en usage par M. Arfwedson. Cet habile chimiste dissout le minéral dans l'eau régale à l'aide d'une douce chaleur. Quand la dissolution de la matière est terminée, il ajoute à la liqueur un peu d'acide hydrochlorique et il l'étend d'eau. Il précipite le plomb, le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. On obtient d'abord un précipité brun foncé formé de sulfure de cuivre, de plomb et d'arsenic ; mais à la fin, le précipité passe au jaune et consiste en sulfure d'arsenic pur.

La liqueur retient encore du fer, du cobalt et du zinc. M. Arfwedson filtre la liqueur pour en séparer les sulfures. Il fait bouillir la liqueur claire pour chasser l'excès de gaz hydrogène sulfuré, et il y ajoute de l'acide nitrique pour peroxider le fer. On y verse du carbonate d'ammoniaque en excès qui précipite le peroxide de fer et les terres et qui redissout seulement l'urane, le cobalt et le zinc. On filtre pour se débarrasser du dépôt. On sépare l'urane en faisant bouillir la liqueur tant qu'il se dégage du carbonate d'ammoniaque. Une portion du cobalt reste dans la liqueur, mais une autre portion et l'oxide de zinc lui-même se précipitent en même temps que l'urane. On recueille ce dépot sur un filtre et on termine l'opération en calcinant le précipité et le traitant par l'acide hydrochlorique affaibli et froid qu'on laisse en digestion pendant quelques jours sur la matière.

Par la calcination, le deutoxide d'urane jaune se trouve ramené à l'état de protoxide vert foncé; il perd sa solubilité dans l'acide hydrochlorique, tandis que les oxides de cobalt et de zinc peuvent encore être dissous par cet acide. Il se dissout néanmoins un peu d'urane, mais seulement la portion qui, étant combinée au cobalt et au zinc sous forme d'uranate, a été garantie par là de l'action de la chaleur.

2129. Pour se débarrasser de quelques-unes des substances qui entrent dans la composition du pechblende, on traite souvent ce minéral porphyrisé par l'acide hydrochlorique très-étendu qui dissout la chaux, la magnésie, beaucoup de fer et une partie de l'alumine, et même une petite quantité d'urane, que l'on néglige; on lave le résidu à grande eau et on le soumet ensuite à l'action de l'eau régale ou de l'acide nitrique, comme on le pratiquait autrefois.

Voici en effet l'ancienne méthode de traitement. On fait bouillir le pechblende purifié avec de l'acide nitrique

étendu de son volume d'eau tant qu'il se dégage du deutoxide d'azote. Quand le pechblende est dissous dans l'acide nitrique, on évapore à siccité; le nitrate de fer est décomposé. En reprenant par l'eau bouillante, l'arséniate de peroxide de fer et une partie du fer à l'état de peroxide restent sous forme d'une poudre jaune brun insoluble. On peut séparer de la liqueur le restant du peroxide de fer par le carbonate d'ammoniaque versé goutte à goutte, mais la liqueur en retient encore quelquefois une petite quantité. Pour enlever le plomb et le cuivre qui s'y trouvent on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dont ensuite on chasse l'excès par l'exposition à l'air ou par l'ébullition; le fer, s'il y en a, est ramené au minimum d'oxidation. On ajoute un peu d'acide nitrique et on évapore de nouveau. En redissolvant le résidu, on le débarrasse d'une nouvelle portion du fer. Enfin, on fait cristalliser la liqueur qui fournit du nitrate d'urane. Les cristaux séparés de l'eau-mère peuvent servir à préparer les divers composés d'urane.

Au lieu de faire cristalliser, on pourrait traiter par le carbonate d'ammoniaque et l'acide hydrochlorique comme le fait M. Arfwedson, car la liqueur ne contient que du fer, du cobalt, du zinc et de l'urane. Il est évident que le procédé de M. Arfwedson est plus simple que celui qu'on vient de décrire.

2130. L'analyse du pechblende est très-compliquée. On le distille d'abord dans une petite cornue en porcelaine pour doser l'eau. Celle-ci est ordinairement accompagnée d'un peu de produits bitumineux.

On réduit ensuite le pechblende en poudre très-fine et on le met en digestion avec de l'acide hydrochlorique qui dissout la chaux, la magnésie, un peu d'alumine et d'oxide de fer. La liqueur s'analyse par les procédés ordinaires.

On fait bouillir le résidu avec de l'acide nitrique pur, jusqu'à ce que l'action cesse. On obtient ainsi une liqueur

chargée de beaucoup de métaux et un résidu siliceux. Celui-ci doit être séché, pesé, puis grillé pour brûler le soufre qu'il contient. On le pèse de nouveau, pour connaître le poids du soufre. Le produit restant doit alors être attaqué par la potasse au creuset d'argent et fait l'objet d'une analyse particulière assez simple, puisqu'on n'a que de la silice, de l'alumine, de l'oxide de fer et peut-être de la chaux et de la magnésie.

La liqueur acide contient de l'argent, du plomb, du cuivre, du zinc, du cobalt, du fer, de l'urane et de l'acide arsenique. On sépare l'argent par l'acide hydrochlorique; le plomb par l'acide sulfurique et l'évaporation.

On fait passer ensuite, dans la matière redissoute dans l'eau et rendue acide par une quantité convenable d'acide hydrochlorique, un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite du sulfure de cuivre, du sulfure d'arsenic et du soufre. Ce dépôt, étant recueilli, on dissout le soufre et le sulfure d'arsenic au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le sulfure de cuivre reste seul. On convertit le sulfure d'arsenic en acide arsenique et arséniate de fer pour le doser.

La liqueur qui a subi l'action de l'hydrogène sulfuré est mise en ébullition, d'abord seule, puis avec de l'acide nitrique qui peroxide le fer. On la débarrasse du fer au moyen du carbonate d'ammoniaque instillé goutte à goutte. On filtre et on évapore après avoir ajouté assez d'acide sulfurique pour transformer tous les nitrates en sulfates. Ceux-ci étant desséchés, on les calcine dans un creuset de platine. Le sulfate d'urane se réduit en protoxide, celui de zinc en sous-sulfate, celui de cobalt ne s'altère pas. Le sulfate d'ammoniaque se transforme en produits volatils.

Le résidu est mis en digestion avec de l'acide hydrochlorique faible qui dissout les sulfates de zinc et de cobalt. Il reste donc le protoxide d'urane pur.

Enfin on verse dans la liqueur un excès de potasse et on y fait passer un courant de chlore. Le cobalt se convertit en peroxide insoluble et le zinc en chlorure soluble.

Protochlorure d'urane.

2131. Il est incristallisable et déliquescent. Sa couleur est vert bouteille, ne persiste pas long-temps au contact de l'air et passe au vert grisâtre par suite de la formation du peroxide d'urane.

Ce protochlorure s'obtient en dissolvant le protoxide dans l'acide hydrochlorique. La dissolution ne s'opère qu'avec difficulté. La liqueur évaporée ne fournit pas de cristaux.

Perchlorure d'urane.

2132. Il est incristallisable et déliquescent, lorsqu'il est pur. On l'obtient en traitant le protoxide d'urane par l'eau régale. Ce chlorure se dissout dans l'éther sulfurique. La dissolution s'altère à la lumière et se convertit en acide hydrochlorique et en protochlorure.

Ce composé joue le rôle d'acide, s'unit aux chlorures alcalins et forme des chlorures doubles qui cristallisent en tables rectangulaires. Chauffé au rouge, le chlorure double d'urane et de potassium perd toute son eau et alors il sert à obtenir le métal. Une chaleur plus intense le décompose quand on opère sous l'influence de l'air, et on obtient de l'uranate de potasse.

Le chlorure double d'urane et de potassium n'est pas facile à préparer. Dans une dissolution de chlorure d'urane, on ajoute du chlorure de potassium en grand excès et on fait cristalliser. On obtient à la fois, des cristaux de chlorure double et des cristaux de chlorure de potassium que l'on sépare mécaniquement. Ce triage est très-pénible, parce que les cristaux sont petits. Quand on ne met pas assez de chlorure de potassium, la liqueur ne cristallise pas.

Per-brômure d'urane.

2133. En faisant bouillir l'urane avec du brôme et de l'eau, il en résulte un brômure d'urane. Les liqueurs filtrées paraissent incolores et deviennent jaunes par la concentration ; quand elles sont suffisamment évaporées, elles cristallisent par le refroidissement. L'acide hydro-brômique dissout le deutoxide d'urane, et forme encore ce brômure.

Les cristaux de brômure d'urane sont des aiguilles aplaties de couleur jaune, très-déliquescentes et d'une saveur styptique. Ce brômure, en se desséchant au feu, prend une couleur orangée : en élevant la température, il se dégage de l'acide hydro-brômique ; et, si elle est poussée jusqu'au rouge pendant quelque temps, on a des vapeurs de brôme qui s'échappent et de l'oxide d'urane qui reste dans le tube où l'on opère.

En versant de l'ammoniaque dans sa solution, il se précipite du deutoxide d'urane.

Sulfure d'urane.

2134. M. Henry Rose a obtenu ce sulfure en faisant passer la vapeur de sulfure de carbone sur un des oxides d'urane contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il est gris de plomb foncé et prend l'éclat métallique par le frottement. Il est peu attaqué par l'acide hydrochlorique; il l'est facilement par l'acide nitrique et l'eau régale; sa composition correspond à celle du protoxide. Ce sulfure étant grillé se change en protoxide.

Persulfure d'urane.

2135. Il s'obtient par voie humide, mais à l'état d'hydrate, en décomposant un sel jaune d'urane par un hydrosulfate. Il se forme un précipité noir. Si on a eu soin d'abord de bien laver ce précipité, on obtient une masse

noire qui, séchée à l'air, n'est plus qu'un mélange de soufre et de protoxide.

Le persulfure sec se prépare au moyen des persulfures alcalins. On l'obtient en fondant un des oxides d'urane avec un persulfure ou avec un alcali et du soufre dans un creuset. On lessive la masse et le persulfure se dépose. Il a une apparence micacée. Il se dissout dans les hydrosulfates alcalins. Il se dissout aussi dans les acides oxigénans. Il n'y a pas dégagement d'hydrogène sulfuré, mais, formation d'un sel de protoxide et dépôt de soufre.

Oxisulfure d'urane.

Cet oxisulfure se forme en traitant l'hydrate de deutoxide en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. Si on n'en fait pas arriver assez, on obtient l'oxisulfure qui se reconnaît à sa couleur orange. On peut faire passer aussi un courant d'hydrogène sulfuré sur un uranate.

Sels d'urane.

Les sels d'urane sont tantôt à base de protoxide, tantôt à base de peroxide. Les premiers sont peu connus, les derniers ont été mieux étudiés.

2136. *Sels de protoxide.* Les sels de protoxide sont d'un vert intense, difficilement cristallisables. Exposés à l'air, ils jaunissent et passent peu à peu à l'état de sels de deutoxide. Les corps oxigénans, l'eau régale, le chlore produisent très-vite cet effet. Les alcalis donnent dans les sels de protoxide, un précipité vert grisâtre, insoluble dans un excès d'alcali.

Le carbonate d'ammoniaque y forme un précipité soluble dans un excès de ce carbonate.

Les sels de protoxide peuvent facilement être amenés à l'état neutre et n'agissent pas alors sur les couleurs.

2137. *Sels de deutoxide.* Ils sont d'un beau jaune, quelquefois légèrement verdâtres; les dissolutions sont

rarement neutres. Ces sels passent souvent à l'état de sels doubles ; on ne peut les obtenir purs qu'en traitant le deutoxide par les acides.

Les sels simples de deutoxide se désoxident et verdissent sous l'influence de la lumière solaire; les sels doubles ne sont pas altérés.

Les alcalis donnent avec les sels de deutoxide d'urane un précipité jaune d'uranate alcalin. Les carbonates donnent un précipité jaune citron qu'ils redissolvent en formant un sel double. L'hydrogène sulfuré ne trouble pas les dissolutions d'urane et ne les ramène pas à l'état de protoxide. Les métaux ne les précipitent pas.

Il s'y forme un dépôt noir avec les hydrosulfates. On obtient un précipité rouge de sang caractéristique avec le cyanure jaune de potassium et de fer. Ces dissolutions précipitent en jaune-pâle avec les phosphates, en blanc-jaunâtre pâle avec les arséniates. Elles donnent un précipité d'un très-beau jaune avec les arsénites. Les oxalates ne les troublent pas.

Les sels de deutoxide ont une grande tendance à former des sels doubles plus beaux, plus permanens que les sels simples, surtout ceux qu'on obtient avec les sels alcalins. La chaleur décompose totalement la plupart des sels simples de deutoxide, et en partie seulement les sels doubles.

On prépare ces sels avec l'hydrate de deutoxide et les acides, ou même en exposant à l'air les sels de protoxide. Les sels de deutoxide peuvent aussi se préparer presque tous avec les sels de protoxide dans lesquels on verse un peu d'acide nitrique. On fait bouillir, et la suroxidation de l'oxide d'urane s'effectue entièrement.

Sulfate de protoxide d'urane.

2138. Le protoxide d'urane se dissout dans l'acide sulfurique concentré. La dissolution d'abord d'un vert bouteille prend peu à peu une teinte plus claire et passe enfin au

jaune grisâtre. Ces variations tiennent à la transformation du protoxide en peroxide. Quand on évapore rapidement la liqueur récemment préparée, elle cristallise en masse d'un vert léger. Les cristaux offrent un mélange de proto-sulfate et de persulfate d'urane.

Sulfate de deutoxide d'urane.

2139. Il est jaune, soluble dans la moitié de son poids d'eau bouillante et dans les deux tiers de son poids d'eau froide. Il se dissout aussi dans l'alcool qui en prend environ la vingtième partie de son poids. La solution alcoolique exposée à la lumière, produit de l'éther et un dépôt vert-jaunâtre, insoluble, qui paraît être un sous-sulfate de protoxide. Le sulfate de peroxide d'urane s'obtient en ajoutant de l'acide nitrique à une solution de protoxide dans l'acide sulfurique. On fait bouillir pour expulser l'excès d'acide nitrique. On peut l'obtenir plus aisément encore en traitant le deutonitrate par l'acide sulfurique. Enfin, on le forme directement, en traitant le deutoxide d'urane ou un uranate par l'acide sulfurique. Ce sel ne cristallise pas même quand on a réduit la liqueur en consistance de sirop; mais à l'étuve, il peut fournir de petits prismes. Si on chauffe la masse desséchée, elle laisse dégager de l'oxigène et il se forme un sel de protoxide d'urane. Il contient d'après Bucholz

Deutoxide d'urane.	70
Acide sulfurique.	18
Eau.	12
	100

Le sulfate de deutoxide d'urane forme des sels doubles très-nombreux. Ceux qu'il produit avec le sulfate d'ammoniaque et les sulfates alcalins sont jaune-citron.

L'alcool décompose ces sulfates doubles en s'emparant du sulfate d'urane et mettant le sulfate alcalin en liberté.

Sulfate de potasse et d'urane. Ce sel double est assez soluble dans l'eau ; il fournit des cristaux d'un beau jaune citron. Au feu, il perd d'abord son eau de cristallisation, se fond à une faible chaleur rouge et se décompose bientôt en prenant une teinte verte qui indique la formation du protoxide. Il est probable qu'à une température très-élevée, il donnerait un mélange de sulfate et d'uranate de potasse. Ce sel ne s'altère nullement du reste, à la température à laquelle il peut perdre son eau de cristallisation.

On l'obtient en ajoutant du sulfate de potasse à une dissolution de sulfate d'urane. On l'obtiendrait, sans doute, en ajoutant du sulfate de potasse et de l'acide sulfurique à une dissolution de nitrate d'urane. On le sépare par la cristallisation, de l'excès de sulfate d'urane.

M. Arfwedson y a trouvé :

Peroxide d'urane. . . .	58,06
Potasse.	13,26
Acide sulfurique	28,68
	100,00

Sulfate d'urane et d'ammoniaque. Il ressemble au précédent. A une température élevée, il se décompose en laissant du protoxide.

On rencontre dans la nature un sous-sulfate de peroxide. Il est très-rare, rouge, cristallin et renferme de l'eau de cristallisation.

Sélénite de deutoxide d'urane.

2140. Le sel neutre est une poudre jaune de citron, qui au feu donne son acide avec un peu d'oxigène, et laisse de l'oxide vert. Le bisélénite se forme par la dissolution du précédent dans l'acide sélénique. Il forme, par l'évaporation, un vernis jaune-pâle et transparent. Entièrement séché, il est blanc, opaque et cristallin.

Nitrate de peroxide d'urane.

2141. Le nitrate simple de deutoxide cristallise facilement en longs prismes rectangulaires d'une belle couleur jaune. Ces cristaux sont efflorescens dans un air sec et déliquescens dans un air humide. Ce sel se dissout aisément dans l'eau qui, à la température ordinaire, en prend le double de son poids, et qui à l'ébullition le dissout en toutes proportions. Quand on le chauffe, il éprouve la fusion aqueuse. Il se décompose à une température peu élevée, se transforme d'abord en nitrite, suivant M. Arfwedson, et quand la température est assez élevée, il se convertit en protoxide. Il forme plusieurs sels doubles.

On obtient le nitrate de peroxide d'urane en dissolvant le protoxide dans l'acide nitrique.

Ce sel est remarquablement soluble dans l'alcool qui en prend trois fois son poids, à la température ordinaire. A l'ébullition, il s'y dissout en toutes proportions. Chauffée long-temps cette liqueur s'altère, il se dépose un sous-nitrate et il se forme sans doute quelque acide organique. A la distillation, on obtient de l'éther nitreux et de l'éther acétique. L'éther sulfurique dissout le quart de son poids de ce sel et la liqueur est encore plus altérable. La lumière, au bout de quelques instans, y développe une couleur verte. La liqueur prend l'odeur de l'éther nitreux. Le nitrate d'urane contient

Oxide d'urane	61
Acide et eau.	39
	100

Phosphate de peroxide d'urane.

2142. On obtient facilement le phosphate sesquibasique de peroxide d'urane. C'est un sel insoluble, jaune-pâle semblable à la fleur de soufre. Il colore le verre de borax

en vert au dard intérieur de la flamme du chalumeau. Il est gélatineux et soluble seulement dans les acides puissans. M. Laugier fait remarquer que ce phosphate se dissout dans le carbonate d'ammoniaque tout comme son oxide, et qu'il en est précipité de même par l'ébullition, sans altération.

Il existe dans la nature deux phosphates doubles d'urane; l'un à base de chaux, l'autre à base de cuivre. Le phosphate d'urane donne par voie sèche des phosphates doubles très-bien caractérisés; quelques-uns sont d'un vert-émeraude et l'on peut s'attendre à découvrir par un examen attentif de ces combinaisons de très-belles couleurs propres à la peinture.

Uranite d'autun. Uranite jaune.

2143. C'est un double phosphate d'urane et de chaux. On l'avait décrit comme un hydrate. M. Berzélius le regardait comme un uranate de chaux. On le trouve, en belles lames jaunes hexagonales et nacrées, dans les roches primitives de Saint-Symphorien aux environs d'Autun, où il fut découvert par M. Champeaux, ingénieur des mines.

M. Laugier a prouvé que ce minéral est un phosphate double d'urane et de chaux. Pour l'analyser, il le dissout dans l'acide hydrochlorique, et sépare la gangue par filtration. L'ammoniaque en excès précipite le phosphate d'urane. Toute la chaux reste dans la liqueur; on la précipite par un oxalate.

Le dépôt formé par l'ammoniaque est calciné, pesé et traité par la potasse au creuset d'argent. La masse étant traitée par l'eau, celle-ci dissout l'excès de potasse et le phosphate de potasse. Ce sel contient tout l'acide phosphorique que l'on précipite par un sel de chaux. Le résidu n'est pas de l'oxide d'urane pur, mais de l'uranate très-

acide de potasse. La petite quantité de base qu'il contient change peu son poids. Voici le résultat de l'analyse :

Peroxide d'urane. . . .	55,0
Chaux.	4,6
Eau.	21,0
Silice, oxide de fer . .	3,0
Acide phosphorique . .	14,5
	98,0

Cette composition correspond à un atome de phosphate sesquibasique de chaux, deux atomes de phosphate sesquibasique d'urane et soixante-douze atomes d'eau.

Chalcolite. Uranite vert.

2144. Dans ce minéral, le cuivre remplace, atome à atome, la chaux de l'uranite jaune. Les deux espèces sont isomorphes et ne diffèrent que par la couleur. On trouve le chalcolite dans les terrains anciens du Cornouaille. On le rencontre aussi à Johann Georgenstadt et à Rheinbreidenbach. Sa couleur varie du vert-pré au vert-serin. Il est très-éclatant et nacré. Du reste, il est lamelleux comme le précédent. Sa densité est égale à 3.

M. Berzélius pensait que ce minéral était coloré par l'arsénite de cuivre. Au chalumeau ou au creuset brasqué, on en obtient, en effet, un culot métallique, blanc, cassant comme l'arséniure et répandant une petite odeur. C'est un phosphure de cuivre.

Philips, qui a reconnu le premier la nature des uranites, a cherché inutilement l'acide arsénique dans le chalcolite. Il y a trouvé

	Uranite du Cornouaille.
Peroxide d'urane. . . .	60,0
Oxide de cuivre. . . .	9,0
Acide phosphorique. . .	15,3
Eau.	13,8
Silice	0,5
	98,6

Pour analyser le chalcolite, M. Philips le dissout dans l'acide nitrique, qui laisse pour résidu la gangue siliceuse. Il fait bouillir la liqueur avec de la potasse caustique en excès; on décompose ainsi les phosphates d'urane et de cuivre. On filtre pour recueillir le deutoxide de cuivre et l'uranate de potasse. On sature la dissolution par l'acide acétique; l'acide phosphorique qu'elle contient se dose par le nitrate neutre de plomb. Le mélange de deutoxide de cuivre et d'uranate de potasse doit être redissous par l'acide nitrique. La dissolution, traitée au moyen d'un excès d'ammoniaque, fournit de l'uranate d'ammoniaque insoluble. Après l'avoir lavé, on le calcine et on le pèse à l'état de protoxide. La liqueur qui contient le cuivre est portée à l'ébullition; on y verse un excès de potasse, et quand elle ne perd plus d'ammoniaque, on la jette sur un filtre. On a ainsi du deutoxide de cuivre. Pour doser l'eau, on calcine une portion du minéral; la perte est un peu plus grande qu'il ne faudrait : cela tient à ce que, le deutoxide d'urane se portant sur l'oxide de cuivre pour former un uranate, il se dégage, avec l'eau, une portion d'acide phosphorique.

Il est probable que l'on rencontrera plusieurs variétés de ces phosphates doubles dans lesquels la chaux ou le cuivre seront remplacés par d'autres bases analogues.

Carbonate de protoxide d'urane.

2145. En versant un carbonate alcalin dans une dissolution de protoxide d'urane, on obtient un précipité vert, soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Ce précipité paraît être un carbonate basique de protoxide. Il a beaucoup de tendance à former des sels doubles. Quand il est à cet état, il est également vert. Il se change en carbonate de deutoxide à l'air. Le carbonate d'urane et d'ammoniaque donne du protoxide pur par la calcination.

Carbonate de deutoxide d'urane.

2146. En précipitant les sels d'urane par les carbonates alcalins, le précipité qui se forme est un sel double ; en le lavant il perd son acide carbonique, et à la fin, il traverse les filtres. On doit ajouter à l'eau du sel ammoniac pour empêcher cet effet.

Le peroxide d'urane se dissout dans les carbonates alcalins et surtout dans les bicarbonates. La liqueur concentrée donne des cristaux très-difficiles à redissoudre. Ce sont des carbonates doubles bien caractérisés.

On fait ainsi facilement le carbonate double d'urane et d'ammoniaque, d'urane et de potasse. Le carbonate double d'ammoniaque, décomposé par la chaleur, donne du protoxide, et celui de potasse fournit un mélange d'uranate et de carbonate alcalin.

Silicates d'urane.

2147. Les silicates simples ne sont pas connus; ils sont probablement infusibles. Les oxides d'urane fondent avec les autres silicates. Le deutoxide, avec le verre blanc, donne un verre brun foncé, quelquefois presque noir. Les lames minces sont jaunes par transparence. Placé sur un fond blanc, il est couleur topaze. La poudre est d'un beau jaune, surtout quand le verre contient de l'oxide de plomb. On peut employer ce composé à une température basse, au feu de moufle, pour peindre sur porcelaine.

A un feu violent, le silicate d'urane sert à former un noir sur porcelaine. On ajoute quelquefois deux ou trois centièmes d'oxide de cobalt, pour obtenir un beau noir; mais il est difficile à faire. Pour l'obtenir, il faut fondre à une très-haute température la silice avec les oxides de cobalt et d'urane : ce dernier se change en protoxide. Uni aux silicates, le protoxide d'urane ne se réduit pas dans un creuset brasqué à la température des essais de fer, tan-

dis qu'il est ramené à l'état métallique par l'hydrogène au rouge naissant.

Uranates.

2148. Le peroxide d'urane joue évidemment .e rôle d'un acide faible et il forme des uranates bien caractérisés. Ces combinaisons sont souvent indécomposables par une chaleur rouge, qui ferait passer à l'état de protoxide le deutoxide isolé.

La chaleur blanche décompose quelques uranates. Elle est sans action sur les uranates alcalins et les uranates terreux. Les uranates desséchés et même calcinés se dissolvent dans les acides forts. L'hydrogène les réduit quand la base est réductible. Il se forme un uranure métallique. Si elle résiste, le deutoxide passe quelquefois à l'état de protoxide, et on a un uranite; avec l'uranate de baryte, on obtient de l'urane et de la barite. Les uranates humides sont solubles dans les carbonates alcalins.

En précipitant l'urane et un autre oxide par l'ammoniaque, on a un uranate double à base d'alcali et d'oxide. Les uranates simples sont très-difficiles à obtenir. La composition des uranates neutres est telle qu'il y a trois fois plus d'oxigène dans l'acide que dans la base.

Les uranates alcalins et terreux sont jaune-orangé. L'uranate de potasse et celui de soude, s'obtiennent en décomposant le carbonate double d'urane et de potasse ou de soude par la chaleur. L'uranate d'ammoniaque se prépare en décomposant par cet alcali les sels de deutoxide d'urane. Il se décompose par la chaleur. On peut le dessécher à la température de l'eau bouillante.

En réduisant par l'hydrogène les uranates qui ont pour base des oxides facilement décomposables, on obtient des alliages, et quelquefois seulement des mélanges sous forme de poudre grise pyrophorique. On peut décomposer les uranates alcalins par l'hydrogène, on obtient de l'urane

mêlé avec la base alcaline; mais la poudre est tellement pyrophorique qu'elle s'enflamme de suite à l'air.

En faisant subir la même opération à l'uranate de plomb, on obtient un alliage pyrophorique ou du moins très-combustible de plomb et d'urane.

Analyse des matières uranifères.

2149. L'urane jouant le rôle de base, et le rôle d'acide, est très-difficile à doser. On le dose maintenant à l'état de protoxide chauffé au blanc; peut-être pourra-t-on se servir des uranates de potasse et de soude, quand on connaîtra mieux les circonstances de leur formation. Les phosphates, les arséniates pourront aussi servir.

Par les hydrosulfates, on le sépare des alcalis et des terres alcalines. Il faut laver le précipité hors du contact de l'air, le griller et le chauffer au blanc pour le convertir en protoxide d'urane. Par le carbonate d'ammoniaque en excès, on dissout le peroxide d'urane et on le sépare des terres et des oxides métalliques qui n'y sont pas solubles.

L'hydrogène sulfuré ne précipitant pas l'urane de ses dissolutions, on peut mettre à profit cette propriété pour séparer de l'urane tous les métaux dont les dissolutions sont décomposées par ce gaz.

L'acide oxalique forme avec le deutoxide d'urane un sel soluble, ce qui permet d'en séparer tous les métaux qui forment des oxalates insolubles.

En chauffant un mélange de peroxide d'urane avec un oxide réductible par le charbon, on peut opérer la séparation par voie sèche. On mêle la matière avec trois ou quatre fois son poids de verre terreux, dans un creuset brasqué, on réduit ainsi l'oxide réductible et on ramène l'urane à l'état de protoxide.

L'urane peut se séparer de plusieurs métaux par les carbonates alcalins qui le précipitent le premier.

M. Berzélius, pour séparer l'oxide d'urane de la chaux, dissout ces bases dans l'acide hydrochlorique, et verse dans la liqueur un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. La chaux se précipite à l'état de sulfate, qu'on lave avec de l'alcool affaibli.

Le peroxide d'urane et l'alumine se séparent au moyen du carbonate d'ammoniaque ajouté goutte à goutte. Le deutoxide d'urane se précipite le premier.

On sépare l'urane du fer, en évaporant à sec leurs nitrates, et reprenant par l'eau; on sépare ainsi tout l'oxide de fer. Il faut chauffer doucement, agiter continuellement, et au besoin réitérer plusieurs fois l'opération. Quand l'urane et le fer sont tous deux à l'état de peroxide, on précipite par un carbonate en excès qui redissout l'urane. Si le fer est à l'état de protoxide et l'urane à celui de deutoxide, on les sépare par un carbonate versé peu à peu. Le fer à l'état de protoxide se précipite après l'urane.

CHAPITRE XVII.

Cuivre. *Composés binaires et salins de ce métal.*

2150. Le cuivre est un des métaux connus des anciens; il a été mis en usage long-temps avant le fer. Dès les premiers temps historiques, il est question du bronze, c'est-à-dire, d'un alliage formé de cuivre et d'étain, dont la dureté est telle qu'on a pu s'en servir pour fabriquer des instrumens tranchans ou des armes, à une époque où le fer était encore très-rare ou même avant qu'il fût connu.

Le cuivre possède une couleur rouge particulière; il a une odeur et une saveur sensibles et désagréables; toutes

ses préparations sont vénéneuses. Sa densité varie : lorsqu'il a été fondu, elle est de 8,788, et quand il a été écroui, elle devient égale à 8,878.

On s'est souvent trompé sur la véritable densité du cuivre, parce que l'on a pris pour purs des cuivres souillés de protoxide. Berzélius a trouvé les densités suivantes :

Cuivre fondu.	8,83
Id. en cylindres épais de deux lignes.	8,946
Id. en cylindres laminés.	8,958

Sa densité augmente avec l'écrouissage ; elle augmente aussi avec sa pureté. La densité du cuivre rosette très-chargé de protoxide est quelquefois de 8,5 seulement.

Le cuivre est malléable à chaud et à froid. C'est, après le fer, le métal le plus tenace, mais il l'est moins que le platine. Il fond à 27 degrés du pyromètre de Wedgwood. Refroidi lentement, il cristallise en pyramides quadrangulaires. Quand on l'expose en vase clos à une température très-élevée pendant long-temps, il ne perd pas sensiblement de son poids. Le cuivre fondu au contact de l'air, se couvre d'une légère couche d'oxide dont une partie est susceptible d'être absorbée par le cuivre et en diminue la ductilité. Il émet des vapeurs quand le bain est incandescent et qu'il a le contact de l'air. Mais ces vapeurs qui se condensent en une poussière rouge sont de petits globules de protoxide avec un noyau métallique. Il est probable que le mouvement de l'air en détermine la formation.

On ne connaît pas de composé de cuivre et de carbone ; cependant le cuivre fondu au contact du charbon devient un peu aigre, et on est dans l'usage de le chauffer à l'air pour lui rendre sa ductilité. Il paraît donc qu'il se forme un peu de carbure qui, s'étant disséminé dans le métal, y produit un effet analogue à celui qui résulte de la dissémination de quelques traces d'oxide dans le cuivre.

Quand il reste long-temps exposé à l'air humide, il s'oxide et se couvre d'un mélange d'hydrate et de carbonate hydraté. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il se recouvre d'une couche de protoxide qui s'en détache en écailles que l'on nomme battitures de cuivre. Si on continue à chauffer, il se forme du deutoxide. Le cuivre ne décompose l'eau dans aucune circonstance, ni à la température ordinaire, ni à une température élevée; il ne peut pas la décomposer par l'intermède des acides.

Quand le cuivre est très-divisé et qu'on le touche avec un charbon allumé, il prend feu et brûle comme de l'amadou; et si on tente l'expérience dans l'oxigène pur, l'ignition est assez vive; le cuivre se convertit tout entier en deutoxide.

Les acides oxigénans agissent vivement sur le cuivre. L'acide nitrique le dissout avec dégagement de deutoxide d'azote; l'acide nitreux agit de la même manière. L'acide sulfurique concentré attaque peu le cuivre, même à l'aide de l'ébullition, mais cela tient seulement à ce que le cuivre forme un sulfate qui est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré, et qui recouvre le métal d'une croûte qui le garantit de l'action de l'acide.

L'acide hydrochlorique étendu n'agit pas sur lui; bouillant et concentré, il n'agit guère mieux, si le métal est à l'abri du contact de l'air. Les alcalis déterminent l'oxidation du cuivre par le contact de l'air. L'ammoniaque surtout exerce une action très-prompte. Le tartrate acide, le sulfate acide de potasse ainsi que les corps gras produisent le même effet, quand il y a contact de l'air.

Les dissolutions faibles de quelques alcalis peuvent oxider le cuivre; parce qu'elles contiennent de l'air en dissolution, tandis que les solutions saturées, n'en contenant pas, sont sans action sur lui.

Les deux oxides de cuivre sont très-facilement réduits par l'hydrogène à une température inférieure au rouge.

La matière prend feu. C'est par ce moyen qu'on se procure le cuivre parfaitement pur. Le fer et le zinc les réduisent aussi par voie humide ou par voie sèche.

2151. Le cuivre rouge du commerce contient des substances étrangères avant d'avoir été passé au laminoir ; il est toujours plus pur après qu'il a subi cette opération, à cause des chauffes répétées qu'on lui a fait éprouver ; les métaux qui l'accompagnaient ayant été oxidés. Il renferme toujours du plomb et souvent de l'antimoine. Il paraît que le cuivre perd de sa ténacité, quand il contient des traces de plomb ; aussi, la proportion de plomb est-elle peu sensible, quand le cuivre est bien rouge et qu'il fournit des fils peu cassans.

Il n'y a ordinairement pas un millième de plomb ; quelquefois il s'en trouve jusqu'à quatre millièmes, et il est rare qu'il n'en contienne point. En effet, on ajoute quelquefois du plomb au cuivre, au moment où on le coule pour le convertir en rosette. C'est surtout quand on l'a chauffé trop long-temps au contact de l'air et qu'il est disposé à se figer trop vite, que cette addition est nécessaire. Un millième de plomb suffit pour rendre le cuivre impropre à la fabrication du fil.

Le cuivre rosette renferme toujours du protoxide de cuivre. M. Margerin a trouvé sept pour cent de protoxide à la surface des morceaux et trois et demi pour cent à l'intérieur.

Il n'est donc pas si facile qu'il le paraîtrait au premier abord de se procurer du cuivre pur. La présence du protoxide et celle du carbure sont des circonstances qui s'y opposent, sans parler des métaux qui peuvent intervenir.

Nous devons citer ici une observation curieuse et importante. M. Berthier a fait l'analyse d'un cuivre très-remarquable par sa malléabilité et par son extrême douceur. Il provenait d'une usine suisse. Les acides en retirent des traces de fer et une petite quantité de sels de potasse et de

chaux; on ne peut pas supposer que la potasse et la chaux s'y trouvent en nature. C'est donc un alliage de cuivre, de fer, de calcium et de potassium dans les proportions suivantes :

Cuivre.	99,12
Potassium . . .	0,38
Calcium	0,33
Fer	0,17
	100,00

M. Berthier fait observer que le fer, étant plus propre à altérer qu'à améliorer la qualité du cuivre, la grande malléabilité de celui-ci provient sans doute des métaux alcalins, et, s'il en est ainsi, il est très-probable que le potassium seul produirait le même effet. M. Berthier croit que pour imiter ce produit, il suffirait de fondre le cuivre déjà affiné, dans des creusets avec une petite quantité de tartre ou avec du charbon arrosé par une dissolution de carbonate de potasse. Cet habile chimiste fait observer à l'appui de son opinion, que lorsqu'on veut se procurer du cuivre très-doux pour confectionner les parties délicates des machines, on le fait fondre dans des creusets, à travers des morceaux de charbon.

2152. Le cuivre se rencontre dans un assez grand nombre d'espèces minérales : le cuivre natif; le cuivre sulfuré; le cuivre sulfuré argentifère; la pyrite cuivreuse, qui est un sulfure double de cuivre de fer; le cuivre gris, qui renferme de l'antimoine, de l'argent, du bismuth, et de l'arsenic à l'état de sulfures. On trouve aussi le cuivre oxidulé; le deutoxide de cuivre; le sulfate de cuivre; l'oxichlorure de cuivre; le cuivre phosphaté qui contient deux espèces formées de proportions différentes; le cuivre carbonaté vert, le cuivre carbonaté bleu, et le cuivre carbonaté anhydre; enfin les cuivres arséniatés.

Le cuivre fait donc partie de beaucoup de minerais;

ceux-ci se rencontrent ordinairement dans les terrains primitifs, mais il s'en trouve aussi dans les terrains intermédiaires et même dans les schistes bitumineux qui font partie des premiers dépôts de la période secondaire.

Le cuivre natif se rencontre dans plusieurs mines. Il est souvent cristallisé soit en cubes, soit en octaèdres, et se présente souvent aussi en ramifications. Il a toutes les propriétés du cuivre préparé artificiellement. Il est toujours pur.

Protoxide de cuivre.

2153. Le protoxide de cuivre est rouge; on le trouve dans la nature; il forme un hydrate orangé. Le protoxide de cuivre est très-fusible. Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxigène et se change en deutoxide; il forme avec les acides des sels peu permanens qui tendent à se décomposer en sels de deutoxide et en cuivre métallique. L'acide hydrochlorique le dissout et le transforme en protochlorure. L'ammoniaque le dissout aussi et forme une dissolution incolore qui prend rapidement à l'air une belle teinte bleue. L'acide sulfurique et même l'acide nitrique affaibli le transforment sur-le-champ en cuivre très-divisé et en sels de deutoxide de cuivre.

Le protoxide de cuivre s'obtient en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse bouillante, et alors il se dépose sous la forme d'un hydrate orangé. On peut le préparer aussi en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre. Le protoxide de cuivre se dépose par suite de la réduction du deutoxide par le carbone du sucre. Dans ce cas, on l'obtient cristallisé en petits octaèdres réguliers.

Le protoxide de cuivre se rencontre dans la nature; c'est une des variétés de la mine de cuivre qu'on exploite à Chessy, près de Lyon. Ce minéral est connu sous le nom de cuivre oxidulé. Il est lamelleux ou capillaire, opaque,

quelquefois translucide, Quand il est bien cristallisé, il est presque toujours pur ; il se présente alors sous la forme d'octaèdres réguliers, qui sont tantôt rouges et translucides, tantôt verdâtres et opaques. Dans ce dernier cas, ils ont subi une altération qui les a transformés en carbonate de deutoxide. La densité des cristaux les plus purs est de 5,6. Le cuivre oxidulé est soluble dans l'acide hydrochlorique. Il se dissout aussi dans l'acide nitrique, avec dégagement de gaz nitreux.

On trouve une variété de cuivre oxidulé qui est en masse terreuse de couleur de brique. Elle contient beaucoup de peroxide de fer.

Le protoxide de cuivre contient

2 at. cuivre	791,3	88,78
1 at. oxigène	100,0	11,22
	891,3	100,00

Il est employé pour colorer le verre en pourpre, ainsi qu'on le verra plus loin.

Deutoxide de cuivre.

2154. Le deutoxide de cuivre est brun foncé, presque noir, sans éclat et très-difficilement fusible. Il est ramené à l'état de protoxide et même totalement réduit par les corps combustibles à une assez basse température. L'hydrogène le réduit entièrement à une température bien au-dessous du rouge. La réaction s'opère avec dégagement de lumière. Le carbone produit le même effet à une température peu élevée. Il se dégage aussi de la lumière, et si le mélange est bien fait la réduction produit une sorte d'explosion. Les matières organiques, riches en carbone et en hydrogène, réagissent de la même manière. Toutefois, la combustion du diamant ne s'opère pas sans difficulté, au moyen

de cet oxide. Il est hygrométrique et absorbe très-vite l'humidité de l'air.

L'hydrate de deutoxide est bleu et doué d'une saveur métallique désagréable; il est peu permanent; il se décompose dans l'eau, en perdant son eau de combinaison, et se change en deutoxide brun. Il est difficile de le conserver à l'état bleu. Quand on veut l'avoir à cet état, pour l'employer dans la fabrication des papiers peints, on y fixe l'eau au moyen de quelques substances; c'est ainsi qu'on forme les fausses cendres bleues. La chaux, l'alumine, la silice, l'albumine et la gélatine ont cette propriété. L'hydrate exposé à l'air en absorbe l'acide carbonique. Aussi les cendres bleues ainsi préparées, prennent-elles une teinte verte en peu de temps.

Le deutoxide calciné ne peut se dissoudre dans l'ammoniaque; à l'état d'hydrate, il s'y dissout en petite quantité; la dissolution a la couleur bleu-céleste. Le chlore liquide dissout l'hydrate en petite quantité; la dissolution est bleue et se décompose par l'ébullition. Le deutoxide se dissout dans l'oxalate acide et le tartrate acide de potasse. Le deutoxide de cuivre est décomposé par l'acide sulfureux quand il est à l'état d'hydrate. Il se forme un sulfite de protoxide et un sulfate de deutoxide.

Le deutoxide de cuivre colore le verre et les flux en vert. Aussi, s'en sert-on pour donner au verre une couleur verte plus ou moins intense. Il est employé en chimie pour analyser les matières organiques, qu'il transforme à la chaleur rouge obscure, en eau et en gaz carbonique et azote.

Il est formé de

1 at. cuivre	395,6	79,83
1 at. oxigène	100,0	20,17
	495,6	100,00

L'hydrate de cuivre contient

1 at. deutoxide	495,6	81,5
2 at. eau	112,2	18,5
	607,8	100,0

Le deutoxide de cuivre se rencontre dans la nature, à l'état pulvérulent. Il est noir, mat, non cristallisé et mêlé soit au cuivre gris, soit à d'autres minérais de cuivre qui l'ont produit en s'oxidant à l'air. La proportion de ces matières varie. On l'en sépare en réduisant le minérai en poudre et le faisant digérer dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque. On parvient ainsi à dissoudre tout le deutoxide de cuivre qui se précipite ensuite par l'évaporation de la liqueur. On peut aussi traiter par l'eau régale et procéder à l'analyse de la dissolution par des méthodes appropriées à la nature des matières dissoutes. Il y a en général du peroxide de fer avec l'oxide de cuivre. Au reste, ce minérai est rare et paraît toujours provenir de l'oxidation des mines de cuivre qu'il accompagne.

Pelletier a le premier mis en usage l'hydrate de deutoxide de cuivre dans les arts. Il croyait avoir trouvé le moyen d'imiter les véritables *cendres bleues*, qu'on prépare depuis long-temps en Angleterre.

L'hydrate de deutoxide de cuivre fournit encore une couleur bleue à bas prix. Dans la fabrication des papiers de tenture, on l'employe souvent. Les peintres s'en servent quelquefois.

Pour l'obtenir, on dissout dans l'eau six parties de sulfate de cuivre ordinaire, et d'un autre côté on dissout aussi trois parties de chlorure de calcium dans l'eau. On mêle les deux dissolutions, on laisse rassembler le sulfate de chaux et on soutire la liqueur chargée de chlorure de cuivre.

On ajoute à celle-ci un lait de chaux contenant une

partie et demie de chaux vive. On agite bien et on recueille le précipité verdâtre. C'est un oxichlorure de cuivre qui se forme.

Cet oxichlorure étant bien égoutté, on le broie avec un quart de partie de chaux en bouillie et un quart de partie de potasse du commerce en dissolution. Il faut broyer rapidement. Quand on veut mettre la pâte en bouteilles, on y ajoute un quart de partie de sel ammoniac et demi-partie de sulfate de cuivre. Cette addition a pour objet de saturer la potasse et de faire un peu d'ammoniure de cuivre qui rehausse la couleur du produit.

Cette couleur verdit souvent, quand on la fait sécher; elle n'est donc pas d'un emploi certain. Les fabricans la livrent ordinairement aux consommateurs sous forme de bouillie, pour se soustraire aux chances de la dessication.

Tritoxide de cuivre.

2155. M. Thénard l'a obtenu en ajoutant de l'eau oxigénée à une dissolution faible de nitrate de cuivre et y versant ensuite de la potasse en quantité, à peine suffisante pour en saturer l'acide. Il est nécessaire d'opérer à une température voisine de zéro.

On obtient ainsi le tritoxide hydraté. Il forme un précipité d'un brun jaune qui perd très-facilement son oxigène et repasse à l'état de deutoxide. Une chaleur un peu inférieure à celle de l'eau bouillante suffit pour le décomposer. A l'état d'hydrate, il se décompose de lui-même du jour au lendemain; aussi faut-il se hâter de le dessécher dans le vide. Les alcalis le décomposent et en chassent l'excès d'oxigène. Les acides le transforment en sels de deutoxide et en eau oxigénée. Il contient

1 at. cuivre	395,6	66,5
2 at. oxigène	200,0	33,5
	595,6	100,0

Protochlorure de cuivre.

2156. Ce composé remarquable, découvert par Proust, se forme toutes les fois qu'on met un sel de deutoxide de cuivre en contact avec une dissolution de proto-chlorure d'étain.

Le protochlorure anhydre est blanc, quand il est très-divisé, mais la fusion lui donne une couleur fauve clair. La chaleur ne l'altère pas, mais il est facilement fusible. Exposé à l'air il verdit promptement et finit par se transformer en deutochlorure et oxichlorure. Le protochlorure est insoluble dans l'eau; mais il forme avec l'acide hydrochlorique une dissolution incolore qui se décompose facilement par l'eau; la plus grande partie du protochlorure se dépose en poudre blanche qui verdit à l'air. L'acide sulfurique étendu d'eau n'agit sur ce protochlorure ni à froid ni à chaud. L'acide nitrique l'attaque sur-le-champ, lui donne une couleur violette, puis bleue, enfin verte, et alors on a une simple dissolution de deutoxide de cuivre.

L'ammoniaque liquide dissout ce protochlorure sans se colorer. Mais à peine la liqueur a-t-elle le contact de l'air qu'elle prend une teinte bleue intense. Ce protochlorure est très-avide d'oxigène.

Il se prépare en traitant simplement par l'acide hydrochlorique un atome de cuivre en limaille et un atome de deutoxide de cuivre en poudre. Les deux matières se dissolvent simultanément. On fait évaporer le liquide dans une cornue à l'abri du contact de l'air et on chauffe le résidu jusqu'à fusion.

La formation du protochlorure par l'action du cuivre sur l'acide hydrochlorique a été aperçue par les plus anciens chimistes. Toutes les fois qu'on fait agir le cuivre et l'acide sous l'influence de quantités limitées d'air, il se produit du protochlorure. Quand on met le cuivre en contact avec du bichlorure, il se forme encore du proto-

chlorure. Quand la production en est lente, ce corps cristallise souvent en petits tétraèdres incolores et d'une transparence parfaite.

On obtient encore du protochlorure, en faisant bouillir du bichlorure dissous dans l'eau avec du sucre. Le protochlorure se dépose en poudre blanche.

Le protochlorure contient

1 at. cuivre	395,6	64,1
1 at. chlore	221,3	35,9
	616,9	100,0

Bichlorure de cuivre.

2157. Ce composé est couleur de foie quand il est à l'état sec. Il bleuit à l'air, en absorbant de l'eau ; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool ; il peut à peine cristalliser tant il est déliquescent. Chauffé, il perd de l'eau, entre en fusion, dégage du chlore et se transforme en protochlorure. Quand on y verse un alcali de manière à ne pas tout précipiter, il se forme un oxichlorure vert insoluble ; cet oxichlorure se rencontre au Pérou à l'état pulvérulent, et au Chili en masses dont le centre est occupé par du sulfate de cuivre ; il est d'un très-beau vert ; il cristallise en primes hexaèdres ; il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

Il est composé de

3 at. deutoxide de cuivre	53,7
1 at. chlorure de cuivre.	30,3
8 at. eau.	16,0
	100,0

Le bichlorure de cuivre peut s'obtenir directement en chauffant le cuivre dans un courant de chlore. On le prépare plus ordinairement par l'action de l'acide hydrochlorique sur le deutoxide de cuivre. Enfin, le procédé le plus simple consiste à décomposer le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium. On filtre pour séparer le sulfate

de chaux, on évapore la liqueur en consistance syrupeuse et on y verse de l'alcool qui dissout le chlorure sans toucher au sulfate. Si l'on a eu soin d'employer un léger excès de sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre ainsi préparé est très-pur. Il contient

1 at. cuivre	395,6	47,1
2 at. chlore	442,6	52,9
	838,2	100,0

Brômure de cuivre.

2158. Le cuivre avec le brôme présente les mêmes phénomènes qu'avec le chlore.

Le brômure de cuivre en plaques minces est translucide. Il est insoluble dans l'eau. L'acide hydrochlorique le dissout sans le décomposer, l'acide acétique n'a aucune action sur lui, ni même l'acide sulfurique concentré et bouillant. Exposé au feu dans un tube, on peut le chauffer fortement sans le décomposer; tandis qu'au contact de l'air, dans un creuset, il se volatilise des vapeurs qui colorent la flamme en vert, et il reste dans le creuset de l'oxide de cuivre.

L'ammoniaque dissout le brômure de cuivre, et donne un chlorure ammoniacal susceptible de cristalliser.

Bibrômure de cuivre.

2159. Le deutoxide de cuivre se dissout dans l'acide hydrobrômique, et donne ce bibrômure.

La solution de ce brômure est verte; par la concentration elle devient brun maron; évaporée jusqu'à pellicule, il s'y forme par le refroidissement un dépôt cristallin. On l'obtient sous la forme d'aiguilles jaune-verdâtre dans des liqueurs abandonnées à elles-mêmes. Ce brômure cristallise difficilement; ce qui tient à son extrême déliquescence. En l'évaporant à sec, il prend une couleur d'un gris métallique, semblable à la plombagine.

Un peu au dessous du rouge brun le bibrômure de cuivre perd une portion de brôme, et passe à l'état de brômure.

Iodure de cuivre.

2160. Cet iodure est peu connu. Quand on verse dans une dissolution de deutoxide de cuivre un iodure alcalin, il se forme un précipité gris qui paraît être un simple mélange de protoiodure de cuivre et d'iode.

Proto-sulfure de cuivre.

2161. Il existe deux sulfures de cuivre qui correspondent au protoxide et au deutoxide de cuivre. Le plus important et le plus connu est le protosulfure qui se trouve dans la nature. Ce minéral est en masse compacte, terne, rarement lamelleuse. Il est si fusible, qu'il suffit pour le fondre de le chauffer à la flamme d'une bougie. Il est assez tendre; sa densité varie de 4,8 à 5,3. Sa forme primitive est le prisme hexaèdre régulier. Sa couleur est gris foncé, avec un faible éclat métallique. Il est facilement décomposable par le grillage, très-soluble dans les acides oxigénans et peu soluble dans les autres; il est moins attaquable que le cuivre métallique par les acides oxidans.

L'hydrogène ne peut le réduire. Il se combine facilement avec d'autres sulfures, tels sont ceux de fer, de plomb et de bismuth, et il constitue alors nombre de minérais très-importans. On trouve le sulfure isolé dans presque toutes les mines de cuivre qui appartiennent aux terrains primitifs. Il y forme des filons très-puissans. La Sibérie, la Suède, la Saxe, le pays de Cornouailles en exploitent des mines. Ce minéral contient

	Klaproth.	Klaproth.	Gueniveau.
Cuivre.	78,5	76,5	74,5
Soufre	18,5	22,0	20,5
Fer.	2,2	0,5	1,5
Silice	0,8	0,0	0,0
	100,0	99,0	96,5

On obtient facilement le protosulfure de cuivre, en chauffant un mélange de trois parties de soufre et de huit parties de cuivre en tournure ou en limaille. La matière prend feu, laisse dégager du gaz hydrogène, quand le mélange contient un excès de cuivre, et du gaz hydrogène sulfuré, quand il y a excès de soufre. Il est rare que la masse fondue, qu'on obtient du premier coup, soit du sulfure pur; presque toujours, elle contient un excès de cuivre. Mais en la réduisant en poudre, la chauffant de nouveau avec la moitié de son poids de soufre et portant la température jusqu'au rouge, on obtient du protosulfure pur. Ce composé est en masse cristalline, il ressemble par ses propriétés au sulfure naturel. Il contient

2 at. cuivre	791,4	79,73
1 at. soufre	201,1	20,27
	992,5	100,00

Bisulfure de cuivre.

2162. C'est le produit qui se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un sel de deutoxide de cuivre. Il se précipite un bisulfure en poudre d'un brun noirâtre. Ce précipité s'altère aisément à l'air. On le produit souvent dans les analyses, mais alors on a soin de le griller pour le convertir en deutoxide. Il serait très-difficile de l'obtenir à un état défini, tant à cause de l'altération que l'air lui fait éprouver, qu'en raison de celle qu'il subit quand on le chauffe. Il perd du soufre et passe à l'état de protosulfure. Ce bisulfure contient

1 at. cuivre	395,6	66,3
1 at. soufre	201,1	33,7
	596,7	100,0

Cuivre sulfuré pyriteux.

2163. On connaît sous le nom de pyrite cuivreuse un sulfure double de fer et de cuivre qui constitue le minerai

de cuivre le plus important et le moins rare. Elle forme des filons puissans dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Les mines de St-Bel près Lyon, celles du Derbyshire, de Freyberg, du Harz, ainsi que celles de la Bohême et de la Hongrie appartiennent à cette variété.

Le cuivre pyriteux possède l'éclat métallique; il est jaune-verdâtre comme le laiton et cristallise en tétraèdres. Il est facilement fusible; à une température peu élevée, il ne change pas de nature. Chauffé fortement en vase clos, il perd de son poids et passe au jaune-bronze. La perte qu'il éprouve est due au dégagement d'une partie du soufre appartenant au sulfure de fer qui en fait partie. Le cuivre pyriteux chauffé au contact de l'air s'y convertit en sulfates, si on élève peu la température; sinon, il se transforme en gaz sulfureux et en oxides de cuivre et de fer. Il est inattaquable par les acides non oxigénans, mais les acides qui cèdent aisément leur oxigène, comme l'acide nitrique, l'eau régale, l'attaquent facilement.

Le cuivre pyriteux ressemble beaucoup au bisulfure de fer. Il peut néanmoins s'en distinguer aux caractères suivans : sa teinte est plus verdâtre; il étincelle difficilement sous le choc du briquet; il se laisse entamer par le couteau. Enfin, sa dissolution opérée au moyen de l'acide nitrique présente un moyen exact et prompt pour y constater l'existence du cuivre. M. H. Rose a trouvé dans le cuivre pyriteux :

2 at. fer	678	29,8
2 at. cuivre	792	34,8
4 at. soufre	804	35,4
	2274	100,0

Ce qui correspond à un composé d'un atome de sesquisulfure de fer et d'un atome de protosulfure de cuivre.

Ces résultats s'accordent avec toutes les analyses du

cuivre pyriteux, et surtout avec celles de M. Rose, qui a obtenu les résultats suivans :

	De Ramberg.	Du Furstenberg.
Cuivre	34,40	33,12
Fer	30,47	30,00
Soufre	35,87	36,52
Silice	0,27	0,39
	101,01	100,03

Pour analyser le cuivre pyriteux, on le traite avec l'eau régale bouillante, jusqu'à parfaite dissolution. On précipite une partie de la dissolution par le nitrate de barite, et on pèse le sulfate de barite obtenu pour connaître le poids du soufre. L'autre partie de la dissolution, sursaturée d'ammoniaque, fournit un précipité qui contient tout le peroxide de fer avec un peu de deutoxide de cuivre et une liqueur bleue qui renferme la majeure partie du cuivre. On filtre et on lave. La liqueur sursaturée par un acide et décomposée par la potasse fournit le deutoxide de cuivre. Le précipité de peroxide de fer étant lavé, séché et pesé, doit être dissous par l'acide hydrochlorique. Il reste toujours un peu de silice que l'on sépare. La liqueur soumise à un courant d'hydrogène sulfuré fournit un dépôt de sulfure de cuivre que l'on recueille et qu'on grille pour le transformer en deutoxide.

Il paraît que le cuivre pyriteux contient toujours un peu de peroxide de fer interposé.

On donne le nom de *cuivre pyriteux panaché* à une variété remarquable par ses belles couleurs panachées de rouge, de brun, de violet, de vert et de bleu. Elle se laisse rayer par l'ongle. Pour la même quantité de sesquisulfure de fer, elle contient deux fois plus de sulfure de cuivre que la précedente.

Klaproth a fait l'analyse d'une mine de cuivre très-belle; c'est la mine violette de Hitterdahl en Norwége, qui paraît contenir pour la même quantité de sesquisul-

fure de fer quatre fois plus de sulfure de cuivre que le cuivre pyriteux ordinaire.

Cuivre gris.

2164. Outre les variétés nombreuses que présente le sulfure de cuivre pyriteux, on connaît sous le nom de cuivre gris une foule de composés qui résultent de la combinaison du cuivre pyriteux avec des arseniures ou des antimoniures métalliques. Les cuivres gris renferment souvent du sulfure d'argent et se trouvent ordinairement mélangés de sulfure de plomb, de sulfure de zinc et même de sulfure de mercure. Ce sont des mines compliquées, et, quoiqu'on rencontre souvent du cuivre gris cristallisé, il est difficile de découvrir dans quel ordre les élémens s'y trouvent combinés. M. Berzélius classe tous ces corps en quatre variétés. 1° Le *bleyfahlerz*, qui est un mélange de cuivre pyriteux et d'antimoniure de plomb. 2° Le *kupferfahlerz*, mélange de cuivre pyriteux avec de l'antimoniure de cuivre. 3° Le *grangültigerz*, mélange de cuivre pyriteux et de sulfure d'antimoine. 4° Le *schwartzgültigerz*, mélange de cuivre pyriteux et de sulfure d'argent.

Quoi qu'il en soit, le cuivre gris possède une couleur gris d'acier. Il est tantôt brillant, tantôt terne. Il a l'éclat métallique. Sa poussière est noire, quelquefois passant au rougeâtre. Sa densité est de 4,86, mais elle doit beaucoup varier. Il cristallise en tétraèdres, comme le cuivre pyriteux. Sa couleur varie selon qu'il contient de l'arsenic ou de l'antimoine. Dans ce dernier cas, elle est plus foncée.

On va voir par les résultats mêmes des analyses combien leur discussion serait difficile. Aussi, se contentera-t-on de distinguer les variétés arsénifères et antimonifères, comme le font les minéralogistes.

Cuivre sulfuré gris. Klaproth a trouvé dans divers cuivres gris des environs de Freyberg :

	Ingen-Hohenbirke.	Kraner.	Jonas.
Cuivre	41,0	48,0	42,5
Arsenic	24,1	14,0	15,6
Fer	22,5	25,5	27,5
Soufre	10,0	10,0	10,0
Argent	0,4	0,5	0,9
Antimoine	0,0	0,0	1,5
	98,0	98,0	98,0

Cuivre sulfuré noir. Ce minéral a les plus grands rapports avec le précédent. La principale différence résulte de la présence de l'antimoine qui remplace l'arsenic. Klaproth y a trouvé :

	Cremnitz.	Kapnick.	Hongrie.	Anneberg.	Clausthal.	Wolfach.
Cuivre	31,36	37,75	39,00	40.25	37,5	26,0
Fer	3,30	3,25	7,50	13,50	6,5	7,0
Arsenic	0,00	0,00	0,00	0,75	0,0	0,0
Antimoine	34,09	22,00	19,50	23,00	29,0	27,0
Argent	14,77	0,25	0,00	0,30	3,0	13,2
Soufre	11,50	28,00	26,00	18,50	21,5	25,5
Zinc	0,00	5,00	0,00	0,00	0,0	0,0
Mercure	0,00	0,00	6,25	0,00	0,0	0,0
	95,02	96,25	98,25	96,30	97,5	98,7

Séléniure de cuivre.

2165. Si l'on précipite le sulfate de cuivre par le gaz hydrogène sélénié, il en résulte un séléniure de cuivre en gros flocons noirs, qui, séchés, deviennent d'un gris foncé, et se laissent polir par l'hématite. Exposé à la chaleur rouge, ce séléniure donne la moitié de son sélénium, et laisse un bouton fondu de séléniure. Ce dernier se forme aisément et avec production de chaleur lorsqu'on chauffe ensemble du cuivre et du sélénium. La combinaison se liquéfie long-temps avant de rougir, et donne un bouton couleur gris d'acier, dont la cassure est compacte, et qui ressemble parfaitement au sulfure gris de cuivre. Exposé

au feu, il perd d'abord une certaine quantité de sélénium; mais bientôt il ne s'altère plus, et laisse, après un long grillage, une masse plus fusible que le cuivre, grise, fragile et très-chargée de sélénium.

Phosphure de cuivre

2166. Quand on met en présence le cuivre et le phosphore à une température élevée, les deux corps se combinent et produisent un phosphure bibasique. Celui-ci est très-fusible, blanc, cassant, cristallin et assez dur pour soutenir la comparaison avec l'acier trempé. On peut l'obtenir en chauffant du cuivre au rouge et projetant sur la masse de petits morceaux de phosphore. Mieux encore, en chauffant du fil de cuivre au rouge et dirigeant sur lui de la vapeur de phosphore. On l'obtient aussi en réduisant le phosphate de cuivre au moyen du charbon ou bien en traitant au creuset un mélange de cuivre, de phosphate acide de chaux et de charbon.

Ce phosphure contient :

2 at. cuivre	791	80
1 at. phosphore	196	20
	987	100

En traitant par le gaz hydrogène phosphoré des dissolutions de sels cuivreux, on peut former divers phosphures de cuivre. Ces composés sont très-difficiles à obtenir dans un état défini. Ils s'altèrent rapidement à l'air, le phosphore passant à l'état d'acide phosphorique. Récemment préparés, ils sont en poudre brune ou noire.

Arséniure de cuivre.

2167. L'arséniure de cuivre est gris-blanc, à cassure grenue, compacte. Il s'obtient par les mêmes procédés que le phosphure de cuivre. Quand on chauffe au rouge intense un mélange de cuivre et d'un excès d'arsenic, il reste

un résidu qui est de l'arséniure bibasique. Celui-ci contient :

2 at. cuivre	791	62,8
1 at. arsenic	470	37,2
	1261	100,0

On peut se procurer divers arséniures de cuivre, en faisant agir l'hydrogène arseniqué sur les sels cuivreux. Ces arséniures se présentent en poudre noire comme les phosphures. Mais tandis que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le mercure, les arséniures, au contraire, s'y dissolvent avec facilité et forment une masse d'amalgame épais qui se sépare aisément du mercure excédant.

Sels de cuivre.

2168. Il y a des sels de cuivre à base de protoxide et de deutoxide ; les premiers sont peu permanens et peu connus ; les autres ont été l'objet d'un grand nombre de recherches.

Sels de protoxide. Ils sont fort peu stables ; quand on les dissout dans une grande quantité d'eau, ils se décomposent en sels de deutoxide et en cuivre métallique. Les sels solubles de protoxide de cuivre sont précipités en orangé par les carbonates alcalins et par les bases alcalines. L'acide nitrique, le chlore les convertissent, même à froid, en sels de deutoxide, ce qui les rend faciles à reconnaître.

Le protoxide de cuivre tend à se décomposer sous l'influence des acides en sels de deutoxide et en cuivre métallique. Aussi, les sels qu'il forme éprouvent-ils presque toujours ce genre de décomposition quand on les dissout dans l'eau.

Sels de deutoxide. Les sels solubles de deutoxide sont bleus ou verts, quand ils sont en dissolution. Anhydres, ils sont bleus ou bruns. Les dissolutions de ces sels précipitent en bleu par les alcalis ; l'ammoniaque y forme un précipité qui se dissout dans un excès de ce réactif et lui communique une magnifique couleur bleue. Les hydro-

sulfates et les sulfures les précipitent en brun ou en noir. Le cyanure jaune de fer et de potassium y forme un précipité brun-marron ou pourpre. C'est le réactif le plus délicat pour les sels de cuivre. La noix de galle les précipite en gris. Le cuivre est précipité de ses dissolutions à l'état métallique, par le fer, le zinc et le plomb.

Le cuivre lui-même change les dissolutions de deutoxide en sels de protoxide. Ces dissolutions sont toutes précipitées par les oxalates, les succinates et les benzoates.

Les sels de deutoxide de cuivre sont vénéneux. L'empoisonnement présente des caractères singuliers; il se manifeste presque toujours par de violentes coliques, mais elles surviennent, tantôt au bout de quelques heures, tantôt seulement au bout d'un jour ou deux.

Comme le cuivre métallique n'est pas vénéneux et que le fer ramène les sels de cuivre à l'état métallique, on peut employer la limaille de fer comme un remède assuré contre ce genre d'empoisonnement. On prend quinze ou vingt grains de limaille délayée dans du miel et on répète la dose de demi-heure en demi-heure, jusqu'à ce que les accidens cessent.

M. H. Edwards s'est assuré par des expériences nombreuses et répétées de l'efficacité de ce traitement.

Sulfate de deutoxide de cuivre.

2169. Ce sel était connu des anciens chimistes sous les noms de *vitriol bleu, couperose bleue*, *vitriol de Chypre*.

Le sulfate neutre de deutoxide de cuivre est bleu et cristallise en parallélipipèdes obliques. Sa densité est égale à 2,19. Il est plus soluble à chaud qu'à froid. Il faut, en effet, quatre parties d'eau pour le dissoudre à la température ordinaire, tandis que deux parties d'eau bouillante suffisent. La dissolution est d'un bleu franc.

Quand il est cristallisé, ce sel contient beaucoup d'eau

de cristallisation. Il s'effleurit lentement à l'air et devient opaque et blanchâtre. Exposé à l'action d'une chaleur douce, il peut perdre son eau de cristallisation sans se décomposer, et il passe alors à l'état d'une poudre blanc-bleuâtre qui est le sel anhydre.

Dans les arts, on le prépare en grillant les pyrites de cuivre, et traitant le résidu par l'eau, pour dissoudre le sulfate de cuivre formé. Quelquefois, on traite aussi les pyrites grillées, par l'acide sulfurique, afin de convertir en sulfate les parties de deutoxide qui ont été mises à nu par suite de la décomposition que la chaleur a fait éprouver au sulfate produit.

On prépare aisément le sulfate de cuivre, au moyen de l'action de l'acide sulfurique faible sur le cuivre métallique avec le contact de l'air.

On l'obtient, à Paris, en grande quantité, en décomposant le sulfate d'argent par le cuivre, dans l'opération de l'affinage des métaux précieux.

Le sulfate de cuivre se trouve dans la nature; il provient de la combustion lente des sulfures; on le trouve quelquefois en cristaux dans les mines de cuivre, mais plus souvent en dissolution dans les eaux qui traversent les mines de cuivre pyriteux. Ce sel contient

1 at. deutoxide	495,6	49,73	100,0
1 at. acide	501,1	50,27	
1 at. sulfate anhydre	996,7	63,94	100,0
10 at. eau	562,5	36,06	
1 at. sulfate cristallisé	1559,2		

On emploie le sulfate de cuivre en médecine comme un léger escarrotique. Dans les arts, on en fait une assez forte consommation. Il sert, en effet, pour chauler le bled; pour préparer les cendres bleues et le verd de Schéele; il entre dans la composition de l'encre ordinaire. La teinture en noir sur soie et sur laine en consomme beaucoup.

Le sulfate de cuivre du commerce peut contenir du sulfate de fer que l'on y découvre aisément. Il renferme souvent du protosulfate de cuivre, en sorte que la dissolution étendue d'eau se trouble et fournit un précipité jaunâtre de cuivre très-divisé. Quand ce précipité s'effectue lentement, le cuivre se rassemble en masses cristallines.

Sulfate tri-basique. C'est la poudre verte qui se dépose quand on opère la décomposition incomplète d'une dissolution de sulfate neutre par la potasse. M. Berzélius y a trouvé

3 at. deutoxide de cuivre	63,9
1 at. acide sulfurique	21,6
6 at. eau	14,5
	100,0

Sélénite de deutoxide de cuivre.

2170. Lorsqu'on mêle une dissolution chaude de sulfate de cuivre avec une dissolution de bi-sélénite d'ammoniaque, il se produit un précipité jaunâtre, en forme de flocons très-volumineux. Ce précipité diminue tout de suite de volume, et forme, en peu de momens, un amas de petits cristaux soyeux, d'une couleur bleu verdâtre très-brillante. Ces cristaux sont du sélénite neutre. La conversion des flocons en cristaux paraît n'être qu'un changement d'aggrégation. Elle se fait de même, mais plus lentement si on opère à froid. Le sélénite de cuivre ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'acide sélénique liquide. Chauffé, il donne d'abord son eau de combinaison et devient brun hépatique; à une température plus élevée, il se liquéfie et devient noir; il commence ensuite à bouillonner, donne son acide, et laisse enfin de l'oxide de cuivre.

Le sous-sélénite de cuivre est une poudre couleur de pistache et insoluble, qu'on obtient en précipi-

tant le sulfate de cuivre par un sélénite d'ammoniaque avec excès de base. Il est soluble par un excès d'ammoniaque. Chauffé, il devient noir et donne son eau; ensuite il se boursoufle et perd son acide.

Nitrate de deutoxide de cuivre.

2171. Le nitrate de deutoxide de cuivre est bleu, cristallisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est décomposé par la chaleur en sous-nitrate vert et en acide nitrique qui se dégage en grande partie sans altération. Le sous-nitrate lui-même se convertit ensuite en acide nitreux, gaz oxigène et en deutoxide. Il est réduit facilement par le charbon et peut détonner. Il agit sur l'étain et l'oxide avec ignition. Pour faire l'expérience, on pulvérise ce nitrate et on enveloppe la poudre avec une feuille d'étain après l'avoir humectée de quelques gouttes d'eau. Au bout de quelques instans, la réaction se détermine, il se dégage une grande quantité de deutoxide d'azote. Le cuivre est réduit et l'étain passe à l'état d'acide stannique. La masse devient incandescente çà et là.

Le nitrate de cuivre s'obtient en traitant le cuivre par l'acide nitrique. Dans l'opération du départ, on en forme beaucoup par la décomposition du nitrate d'argent au moyen du cuivre.

On s'en sert pour préparer le deutoxide de cuivre qu'on emploie dans les analyses organiques. Il paraît qu'on en fait usage pour la préparation des cendres bleues en Angleterre.

Ce nitrate contient

1 at. deutoxide	495,6	42,26
1 at. acide	677,0	57,74
	1172,6	100,00

Nitrate quintibasique. Quand on évapore une dissolution de nitrate de cuivre, il se dégage de l'eau et de l'acide. Bientôt le nitrate s'épaissit et forme une concrétion

verte et lamelleuse, qui est du sous-nitrate de cuivre. On le lave à l'eau bouillante pour le débarrasser du nitrate non décomposé. Ce sous-nitrate est insoluble. Il contient

5 at. deutoxide de cuivre	2275	65
1 at. acide nitrique	677	19
10 at. eau	562	16
	3514	100

Phosphates de cuivre.

2172. On connaît plusieurs phosphates de deutoxide de cuivre; les uns se rencontrent dans la nature. Les autres sont le produit de réactions chimiques.

Phosphate sesquibasique. Le phosphate artificiel est analogue à ceux de cobalt et de nickel. Il s'obtient en précipitant un sel de cuivre par un phosphate alcalin. C'est un précipité bleu qui conserve cette couleur après la calcination et la dessication. Il est soluble dans les acides forts, même après la calcination, et se réduit facilement par le charbon en laissant pour résidu un phosphure bibasique. L'hydrogène le réduit avec la même facilité.

Il contient

3 at. deutoxide de cuivre	1485	52,8
1 at. acide phosphorique	892	32,0
8 at. eau	449	15,2
	2826	100,0

Phosphate bi-basique. Il se rencontre dans la nature, à Liebethen. Il est assez rare. Le plus souvent, il est en masse d'un vert foncé; il cristallise aussi en cristaux verts ayant l'éclat métallique. Il perd de l'eau par la calcination et devient brun. Il contient

4 at. deutoxide de cuivre	1980	63,9
1 at. acide phosphorique	892	28,7
4 at. eau	224	7,4
	3096	100,0

Pour en faire l'analyse, on le dissout dans les acides. Cette dissolution est facile, et permet de séparer le phosphate de sa gangue. On dissout ordinairement le phosphate dans l'acide nitrique, on neutralise la liqueur et on en précipite l'acide phosphorique au moyen de l'acétate de plomb. Après avoir recueilli le phosphate de plomb, on traite la liqueur par le sulfate de soude, pour la débarrasser de tout l'excès de plomb. On en précipite enfin le deutoxide de cuivre par la potasse.

Pour que l'analyse soit exacte, il est indispensable de déterminer les proportions du phosphate de plomb obtenu, car il peut varier. On le décompose donc par l'acide sulfurique et on déduit la quantité de base qu'il contient de celle du sulfate de plomb qu'il peut fournir.

Phosphate 5/2 basique. C'est encore un phosphate naturel qui se rencontre à Ehrenbreitstein. Il contient, d'après M. Lunn,

5 at. deutoxide de cuivre	2475	62,9
1 at. acide phosphorique	892	22,7
10 at. eau	562	14,4
	3929	100,0

Arséniates de cuivre.

2173. Il serait fort à désirer qu'on reprît maintenant l'examen des arséniates de cuivre. Il est évident que leur composition n'a pas été établie avec le degré de précision nécessaire, pour qu'on puisse accorder une grande confiance au calcul. En supposant leur analyse exacte, on serait conduit à les diviser en trois séries.

Arséniate neutre. L'arséniate neutre de deutoxide de cuivre n'est pas connu; mais, il existe une série nombreuse d'arséniates qui ont un rapport simple de composition avec lui, de telle sorte qu'en représentant par 10 les atomes de la base, ceux de l'acide décroissent comme les nombres 5, 4, 3, 2 et 1.

(1) *Arséniate lamelleux.* Une variété lamelleuse analysée par M. Vauquelin a fourni des résultats consignés plus bas. Ils diffèrent tellement de ceux que M. Chenevix a obtenus en examinant une autre variété lamelleuse qu'il paraît que cette forme se retrouve dans deux combinaisons différentes.

(2) *Arséniate fibreux.* Il cristallise en prismes quadrangulaires, d'une couleur vert olive qui passe quelquefois au brun de foie. Il est aigre et souvent assez dur pour rayer le spath-fluor. Sa densité est égale à 4,28.

(3) *Arséniate trièdre.* Ce sel présente beaucoup de formes secondaires, mais elles se réduisent toutes à un prisme trièdre. Il a une belle couleur vert bleuâtre. Sa densité est de 4,28. Quelquefois, les cristaux sont opaques et presque noirs.

(4) *Arséniate octaèdre aigu.* Les cristaux de cette variété sont assez souvent des prismes rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Ils ont une couleur vert bouteille foncé ou brun. Leur densité est de 4,28. Ils sont très-tendres.

(5) *Arséniate octaèdre obtus.* La forme des cristaux est ordinairement un octaèdre obtus. Leur couleur varie du bleu de ciel au vert gazon; leur densité est égale à 2,88. Ils raient le spath calcaire, mais non le spath-fluor.

Voici l'analyse de tous ces arséniates :

	Neutre.		(1)		(2)	
Deutoxide de cuivre	10 at.	40,8	10 at.	38,0	10 at.	51,4
Acide arsénique	5 at.	59,2	4 at.	44,3	3 at.	45,0
Eau			40 at.	17,7	6 at.	3,6
		100,0		100,0		100,0

	(3)		(4)		(5)	
Deutoxide de cuivre	10 at.	53,7	10 at.	49,2	10 at.	49,7
Acide arsénique	2 at.	31,3	2 at.	28,5	1 at.	14,4
Eau	24 at.	15,0	40 at.	22,3	64 at.	35,9
		100,0		100,0		100,0

Arséniate sesquibasique. C'est celui qu'on obtient en décomposant les sels cuivreux par les arséniates alcalins. Ce sel se précipite en poudre d'un blanc bleuâtre. Il contient

3 at. deutoxide de cuivre	50,5
1 at. acide arsénique	49,5
	100,0

Arséniate bibasique. Il paraît qu'il faut rapporter à cette variété, une de celles que Chenevix a examinées. Elle est remarquable, en ce qu'elle est anhydre, tandis que toutes les variétés naturelles sont hydratées. Celle-ci cristallise en octaèdre aigu. Elle est d'un vert bouteille si foncé qu'elle en paraît noire; mais par la raclure on découvre les lames intérieures qui sont vertes. Elle raye le spath fluor. Sa densité est égale à 4,28. Elle contient

4 at. deutoxide de cuivre	58
1 at. acide arsénique	42
	100

Arséniate quadribasique. Il cristallise en lames minces, hexaèdres, qui se divisent en écailles minces comme celles du mica. Il a une couleur vert émeraude foncé. Sa densité est de 2,548. Il raye le gypse, mais non le spath calcaire. Il contient

8 at. deutoxide de cuivre	58,6
1 at. acide arsénique	21,3
24 at. eau	20,1
	100,0

Il est facile de voir, d'après ce qui précède, que rien n'est plus variable que les combinaisons de l'acide arsénique et du deutoxide de cuivre. Aussi, trouve-t-on dans la nature des arséniates vert foncé presque noir, vert pale, blanc, blanc bleuâtre et blanc pur. C'est surtout dans la

mine deHuel Gorland, dans le Cornouailles, qu'on a rencontré les plus nombreuses variétés de ces composés. Tous ceux dont on vient de rapporter l'analyse proviennent de cette localité.

Protocarbonate de cuivre.

2174. MM. Colin et Taillefert ont obtenu ce sel en décomposant le protochlorure de cuivre par le carbonate de soude. Il faut opérer à l'abri du contact de l'air. Le précipité ressemble beaucoup au protoxide même, soit pour la couleur, soit pour les propriétés les plus importantes.

Carbonates de cuivre.

2175. Il y a plusieurs carbonates de deutoxide de cuivre. Le carbonate anhydre est brun; il se rencontre dans la nature, mais rarement. Il s'obtient en faisant bouillir un carbonate préparé par double décomposition. M. Gay-Lussac a prouvé même, qu'en lavant long-temps à l'eau bouillante le carbonate de cuivre artificiel, non-seulement il laisse dégager son eau, mais encore tout l'acide carbonique est chassé ou entraîné; il ne reste que de l'oxide noir de cuivre.

Le carbonate anhydre s'obtient cependant, quand on chauffe jusqu'à l'ébullition une liqueur qui tient en suspension du carbonate hydraté ordinaire et qu'on ne prolonge pas trop l'action de l'eau.

Le carbonate anhydre naturel est en masse brune, à cassure conchoïde, très-soluble dans les acides. Thomson y a trouvé

Acide carbonique	16,70
Deutoxide de cuivre . .	60,75
Peroxide de fer	19,50
Silice.	2,10
	99,05

Carbonate sesquibasique hydraté. Ce minéral est re-

marquable par sa belle couleur bleue qui est toujours très-éclatante. Il est tendre et se pulvérise facilement. Sa densité est égale à 3,607. Ce minéral est rarement assez abondant pour qu'on puisse l'exploiter. On en a pourtant trouvé à Chessy une quantité assez considérable; mais elle est aujourd'hui à peu près épuisée.

Le cuivre carbonaté bleu est moins commun que le carbonate vert avec lequel il est presque toujours mêlé; il cristallise en octaèdres.

L'analyse du carbonate de cuivre est facile; on dose l'eau et l'acide carbonique en calcinant à vase clos, recevant l'eau sur du chlorure de calcium et l'acide carbonique dans une dissolution de chlorure de calcium sursaturée d'ammoniaque. Le résidu contient le deutoxide de cuivre et les matières fixes. On en fait l'analyse par des procédés qui rentrent dans ceux qui seront exposés plus loin.

Le carbonate bleu naturel est connu sous des noms qui rappellent sa belle couleur; tels que *bleu de montagne*, *azur de cuivre*. La *pierre d'Arménie* n'est autre chose que du quarz ou du calcaire imprégné de ce carbonate bleu. Pulvérisés, de tels mélanges sont quelquefois désignés sous le nom de *cendre bleue native*.

Ce carbonate contient

	Klaproth.	Vauquelin.
Deutoxide de cuivre.	70	68,5
Acide carbonique . .	24	25,0
Eau	6	6,5
	100	100,0

On peut obtenir artificiellement ce carbonate, mais le procédé est tenu secret. On le prépare en Angleterre et on le livre au commerce sous le nom de *cendres bleues*, qu'il ne faut pas confondre avec le produit qui porte ce nom en France. Il paraît qu'on emploie le nitrate de cui-

vre et l'on peut présumer, par analogie, qu'on le décompose au moyen d'un sesqui-carbonate ou même d'un bicarbonate alcalin. M. Philips a trouvé dans les cendres bleues

Deutoxide de cuivre.	69,08
Acide carbonique. .	25,46
Eau	5,46
	100,00

Ces résultats sont identiques avec ceux qui concernent le carbonate naturel ; les uns et les autres coïncident avec la composition du carbonate sesquibasique. Celui-ci serait formé, en effet, de

3 at. deutoxide de cuivre	1485	69,0
4 at. acide carbonique	550	25,5
2 at. eau	112	5,5
	2147	100,0

Carbonate bibasique. C'est le produit qui se forme, quand on décompose un sel de cuivre par un carbonate alcalin. Ce sel est insoluble, d'un vert pomme, très-éclatant. Pour l'obtenir beau, il faut opérer avec des liqueurs bouillantes. A l'aide de cette précaution, le dépôt se transforme peu à peu, en une poudre cristalline. M. Berzélius a trouvé ce sel composé de

1 at. deutoxide de cuivre	495,6	71,84
1 at. acide carbonique	137,5	19,95
2 at. eau	112,5	8,21
	745,6	100,00

Il faut remarquer cependant, que Proust, dont on connaît la grande exactitude, avait trouvé cette substance exactement composée comme le carbonate sesqui-basique. Le résultat de M. Berzélius s'accorde mieux avec les réactions générales des carbonates.

On désigne sous le nom de *malachite* un minéral qui

consiste ordinairement en carbonate bibasique pur. Quelquefois néanmoins, il contient du silicate de cuivre mélangé. La malachite n'est pas cristallisée régulièrement, mais elle est ordinairement sous forme de concrétions à cassure soyeuse. Celles-ci étant sciées et polies sont employées à faire des tables ou des vases du plus bel effet. Ce minéral est susceptible d'un poli très-vif; il présente une foule de zones, dans lesquelles on voit jouer des nuances très-variées du vert le plus pur et le plus éclatant. La malachite est assez rare. Les plus beaux morceaux viennent des monts Ourals.

Voici quelques analyses de malachite

Deutoxide de cuivre.	70,5	50	54,5
Acide carbonique. .	18,0	7	15,0
Silice	0,0	26	25,3
Eau	11,5	17	5,2
	100,0	100	100,0

Silicates de cuivre.

2176. La silice peut s'unir au protoxide et au deutoxide de cuivre; elle forme avec le premier un silicate d'un beau pourpre, et avec le second un silicate vert. Le silicate de protoxide, chauffé au contact de l'air, passe rapidement à l'état de silicate de deutoxide. Ce dernier, chauffé au contact du charbon et des corps désoxidans, est ramené au contraire à l'état de silicate de protoxide.

Silicate de protoxide. On le rencontre quelquefois dans les scories des fourneaux où l'on fond les mines de cuivre. Il fait partie du beau verre poupre des anciens vitraux colorés.

Il est très-difficile d'obtenir un verre coloré en pourpre par le protoxide de cuivre, quand on veut lui donner une nuance faible, parce que le pouvoir colorant de cet oxide

est tel que les plus petites doses produisent une couleur foncée, et que si l'on essaie de diminuer ces doses, l'oxide de cuivre trouve dans l'air qui environne la pièce, assez d'air pour se deutoxider, et l'on obtient un verre vert. On ne peut donc produire que des nuances foncées. Il en résulte que le verre pourpre est opaque, dès que la pièce atteint une certaine épaisseur, bien qu'il soit tout-à-fait transparent en lames minces.

Ces circonstances expliquent très-bien la nécessité du procédé ingénieux que les anciens verriers imaginèrent pour produire des vitres pourpres, transparentes et solides, au moyen de ce composé. Après avoir préparé du verre pourpre dans un pot, et du verre à vitres ordinaire dans un autre, on plonge la canne dans le verre pourpre, et on en cueille une certaine quantité. On la plonge ensuite dans le verre à vitres, et on prend de ce verre autant qu'il en faut pour former la vitre; on souffle celle-ci comme à l'ordinaire. Il est évident que le verre poupre se gonfle et s'étend de manière à former une couche mince à la surface interne du ballon et du manchon qui doit produire la vitre. Celle-ci se trouve donc composée de deux couches : l'une, très-mince, de verre pourpre intense; l'autre, plus ou moins épaisse, de verre ordinaire. La couche de verre pourpre ne dépasse guère un vingtième de millimètre en épaisseur.

Pour obtenir ce verre pourpre, on fond aujourd'hui du verre ordinaire avec du peroxide de fer et du sulfure de cuivre en excès; il se forme sans doute du sulfure de fer et du protoxide de cuivre. Il reste toujours un peu d'oxide de fer dans le verre. Les anciens verriers nous ont laissé plusieurs recettes plus ou moins analogues à celles-ci, mais moins faciles à employer.

La fabrication de ce verre ne se pratiquait plus en France depuis long-temps, lorsque M. Bontems est parvenu à l'établir à Choisy-le-Roi, de manière à rivaliser

avec les plus beaux produits que les anciens nous aient laissés. Il ne faut pas confondre ce verre pourpre avec celui qu'on a préparé au moyen du pourpre de cassius, à une époque où les verreries n'en fournissaient pas. Ce dernier manque toujours de transparence et se distingue très-aisément de l'autre à ce caractère. La confusion entre ces deux verres fut sur le point d'amener des résultats bien fâcheux pour les arts, pendant notre première révolution. On s'était imaginé que les vitraux rouges des églises contenaient de l'or et on voulait les traiter pour en extraire ce métal. Heureusement, des analyses répétées démontrèrent qu'il n'en était rien. Mais la leçon doit profiter néanmoins aux artistes, et prouve que les monumens, faits d'une matière assez vile pour qu'on n'ait jamais intérêt à la remettre en circulation, sont seuls à l'abri d'une destruction prématurée.

Avec le verre pourpre en masse on fait aujourd'hui des cristaux opaques, d'une couleur rouge de brique terne, qui ne rappelle en rien l'éclat des vitraux, mais qui sont veinés d'une manière fort agréable.

Silicate de deutoxide. Il est vert. On le rencontre dans la nature, et il constitue alors un minéral connu sous le nom de dioptase, dont l'analyse laisse quelque chose à désirer.

ALLIAGES DE CUIVRE.

2177. Le cuivre se combine avec la plupart des métaux, et forme ainsi beaucoup de composés utiles dans les arts. Nous allons en conséquence examiner ces alliages avec le plus grand soin.

Le cuivre et les métaux de la première section paraissent susceptibles de se combiner. Mais les composés qui en résultent sont si peu connus, que nous n'avons rien à ajouter à ce qui en a été dit à l'occasion du cuivre en général.

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté,

On verra plus bas quelles sont les précautions qu'il a fallu mettre en usage pour former des alliages de bronze et de fer. On peut toutefois produire des combinaisons de cuivre et de fer, et c'est même cet alliage qui constitue en grande partie le *cuivre noir*, c'est-à-dire le cuivre non raffiné que l'on extrait des mines formées de sulfure de cuivre et de sulfure de fer. La présence du fer rend le cuivre aigre et dur. On a fait peu d'expériences à ce sujet, car le cuivre noir n'est jamais un alliage pur.

200 parties de fonte grise et 10 de cuivre rouge donnent à un feu de forge un culot d'alliage homogène, très-dur, très-compacte, et d'une densité de 7,467. Rinmann proposait d'en faire des enclumes.

10 de fonte grise et 200 de cuivre donnent aussi un alliage homogène, très-ductile à froid.

En général, pour unir facilement le cuivre au fer, il faut prendre ce dernier métal à un état de combinaison qui le rende plus fusible. Ainsi, la fonte ou des alliages faits avec d'autres métaux sont des composés très-convenables pour effectuer ce genre de combinaison.

Une petite quantité de cuivre suffit pour rendre le fer cassant. Ce défaut se présente quelquefois dans les fers du commerce.

Laiton.

2178. On désigne en général, sous le nom de laiton, des alliages de cuivre et de zinc. Ces alliages sont très-variés. Ils ont tantôt pour objet de fournir aux arts une matière moins chère que le cuivre, et douée des propriétés générales de ce métal; on introduit alors dans le laiton une forte proportion de zinc. Tantôt, on se propose d'avoir des alliages de belle couleur et capables d'imiter l'or; auquel cas, on augmente la proportion du cuivre.

Le laiton est souvent confondu dans le commerce avec le bronze. Les bronzes dorés sont presque toujours en laiton.

Cet alliage était connu des anciens qui le désignaient sous le nom d'*aurichalcum*. Ils en distinguaient trois sortes; le cuivre des montagnes; le cuivre de Corinthe, résultat de la fonte des statues après la prise de cette ville; et le cuivre jaune ordinaire, fait en fondant le cuivre avec la calamine.

Les modernes ont distingué un plus grand nombre de ces alliages par des noms tombés la plupart en désuétude. Ce sont le laiton, ou cuivre jaune; le métal du prince Robert; le pinchbeck; l'or de Manheim; le tombac; le chrysocal; le similor; le potin; l'arco.

Le laiton constitue l'alliage employé dans les usages ordinaires de l'industrie; l'arco est un alliage que l'on obtient dans la fabrication du laiton lui-même. Le potin est un alliage très-grossier qui sert à couler de gros objets d'un travail peu délicat. Tous les autres sont au contraire des alliages destinés à la bijouterie.

Il y a souvent bien peu de différence de composition entre ces alliages, mais ils diffèrent quelquefois par le traitement qu'on fait subir au cuivre qui sert à les produire. Il est digne de remarque qu'on a toujours prescrit pour la fabrication des alliages de ce genre, destinés aux bijoutiers, de soumettre le cuivre à une fusion préalable avec de la potasse. Les observations de M. Berthier expliquent maintenant cette particularité, et montrent qu'elle n'est pas sans influence sur les qualités de l'alliage.

Le laiton renferme quelquefois des parcelles de fer qui le rendent magnétique. Ce métal n'est pas combiné, mais seulement disséminé en petits grains. Il provient soit de l'oxide de fer que contiennent les calamines employées à la fabrication du laiton, soit du fer qui se trouve accidentellement dans le vieux cuivre que les fabriques de laiton consomment. La présence du fer dans le laiton offre de graves inconvéniens; elle le durcit, diminue sa ténacité et sa malléabilité; elle lui donne enfin la propriété de se cou-

vrir de taches de rouille, quand on l'expose à l'air. A l'aide de quelques précautions faciles à observer, on peut toujours éviter la présence du fer dans le laiton.

Le laiton contient ordinairement des traces d'étain. La présence de ce métal est évidemment due à l'emploi des vieux cuivres dans la fabrication. Parmi ces débris, il s'en trouve qui sont étamés, et qui portent ainsi plus ou moins d'étain dans l'alliage.

Le laiton devient plus dur et plus roide, quand il contient de l'étain. Mais un demi-centième de ce métal suffit déjà pour altérer la ductilité de l'alliage.

La même cause introduit du plomb dans le laiton, car le cuivre étamé l'est toujours avec un alliage de plomb et d'étain. Mais elle ne suffirait pas pour expliquer la présence d'une quantité de plomb aussi notable que celle qui se rencontre dans certains laitons. Il est probable que si on n'en met pas exprès, le plomb y est porté par le cuivre rosette qui en renferme souvent. Le plomb même à petite dose durcit le laiton. M. Chaudet admet que la présence de ce métal rend le laiton plus propre aux travaux du tourneur, tandis que le laiton sans plomb conviendrait mieux pour les ouvrages au marteau. C'est une conséquence de l'aigreur que le plomb communique à l'alliage. Le laiton sans plomb est très-ductile, se tire bien en fils, se laisse facilement laminer, et s'étend sans peine sous le marteau.

Ce laiton convient bien pour la fabrication du fil et celle des épingles, mais il est *gras*, c'est-à-dire qu'il se déchire et qu'il empâte l'outil quand on veut le couper.

Le laiton plombeux plus dur et plus aigre supporte moins bien ces opérations, mais les tourneurs le préfèrent parce qu'il est *sec*. Il n'empâte point l'outil, lorsqu'on veut le couper; il ne se déchire pas sous son influence; il se laisse fendre, scier, perforer avec netteté et précision.

La densité du laiton est plus grande que la densité déduite de sa composition. Les résultats suivans le prouvent.

	Cuivre.	Zinc.	Densité obtenue.	Densité calculée
N° 1.	70	30	8,443	8,390
N° 2.	80	20	8,940	8,560

La trempe altère la densité du laiton et la diminue; ainsi, l'échantillon n° 2, dont la densité était égale à 8,940, n'avait plus après la trempe qu'une densité égale à 8,920. Un autre laiton dont la densité était égale à 8,344, a pris une densité de 8,250 par la trempe. En outre, la trempe diminue la ténacité et la dureté du laiton, comme le prouvent les expériences de M. Dussaussoy.

En comparant la composition de divers laitons et leur densité, on voit d'ailleurs, que la densité augmente avec la proportion de cuivre, et qu'elle est souvent égale à celle du cuivre lui-même. La densité du laiton peut donc varier entre des limites fort larges, c'est-à-dire entre 8,2 et 8,95.

2179. *Laiton des tourneurs.* Pour ce genre de travail, on recherche un alliage qui ne soit pas assez mou pour graisser l'outil. Le cuivre pur et les alliages de cuivre et de zinc purs doivent être rejetés. Les alliages qui renferment trop d'étain sont durs, difficiles à couper, et ne peuvent pas s'employer non plus. On donne la préférence au laiton légèrement plombeux, dont voici la composition :

	Origine inconnue.	De Stolberg.	Laiton en planches de Stolberg.	Laiton en planches de Jemmapes.
Cuivre. . .	61,6	65,8	64,8	64,6
Zinc. . . .	35,3	31,8	32,8	33,7
Plomb . . .	2,9	2,2	2,0	1,5
Etain. . . .	0,2	0,2	0,4	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Laiton des doreurs. La fabrication des bronzes dorés exige un alliage capable d'entrer facilement en fusion, de fournir une fonte bien coulante, de se laisser ciseler et

tourner comme le précédent; enfin de prendre la dorure avec la moindre quantité d'or possible. Toutes ces qualités se trouvent réunies dans les alliages qui précèdent, ou dans des alliages analogues. La finesse du grain et la densité sont les conditions qui amènent l'économie d'or recherchée par le doreur. M. D'Arcet regarde d'après ses expériences les alliages suivans comme les meilleurs.

Densité.	8,395.	8,542.
Cuivre	63,70	64,45
Zinc	33,55	32,44
Etain	2,50	0,25
Plomb	0,25	2,86
	100,00	100,00

Voici la composition de trois alliages que M. D'Arcet recommande pour le même usage, quoique bien différens des premiers.

Cuivre	82	82	82,3
Zinc	18	18	17,5
Etain	3	1	0,2
Plomb	1,5	3	0,0
	104,5	104	100,0

Laiton en fil. Comme la présence du plomb et celle de l'étain diminuent la ténacité du bronze, il est très-important pour la fabrication du fil d'employer un laiton exempt de ces métaux. Voici l'analyse du fil de Jemmapes, par M. Berthier.

Cuivre	64,2
Zinc	33,1
Plomb, étain	0,8
	98,1

Laiton pour le travail au marteau. Cette variété doit

réaliser les mêmes conditions que le laiton pour fils ; sa ductilité doit même être plus grande, ce qui s'obtient en augmentant un peu la dose du cuivre, et surtout en excluant le plomb et l'étain avec le plus grand soin. Il est probable que l'addition d'un peu de tartre à la fonte, améliorerait la qualité de cet alliage en y introduisant du potassium. Voici l'analyse du laiton de Romilly, très-estimé pour le travail au marteau.

Cuivre. . . .	70,1
Zinc.	29,9
	100,0

Laiton des garnitures d'armes. L'alliage employé en France réunit toutes les qualités de grain, de couleur et de résistance à l'air que l'on peut souhaiter. M. Dussaussoy y a trouvé :

Cuivre. . . .	80
Zinc.	17
Étain.	3
	100

Chrysocale. Il y a sans doute de nombreuses variétés dans le commerce qui sont confondues sous ce nom. En général, elles sont plus riches en cuivre que les précédentes. En voici un exemple :

Cuivre.	90,0
Zinc..	7,9
Plomb	1,6
	99,5

Laiton statuaire. Le bronze des frères Keller analysé par M. D'Arcet lui a offert une composition qui se rapproche tellement du laiton que l'on peut être tenté de les confondre. Voici l'analyse de trois statues de Versailles fondues par ces habiles artistes :

Cuivre. . .	91,22	91,30	91,68
Zinc. . . .	5,57	6,09	4,93
Etain. . . .	1,78	1,00	2,32
Plomb. . .	1.43	1,61	1,07
	100,00	100,00	100,00

Potin. C'est le nom qu'on donne à un laiton fort impur. Les mitrailles de laiton fournissent par une nouvelle fusion une espèce de potin. Elles sont mélangées de fragmens de fer qui s'en séparent par la fusion. Mais la présence de portions étamées augmente la proportion de l'étain et celle du plomb dans le laiton obtenu. Voici, d'après M. Berthier, la composition du laiton provenant de la refonte des mitrailles.

Cuivre.	71,9
Zinc.	24,9
Plomb. . . .	2,0
Etain.	1,2
	100,0

Ce laiton est dur, roide, mais il manque de ductilité.

Bronze.

2180. L'airain ou le bronze est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain. Toutefois, sous le nom de bronze, on désigne bien souvent des alliages qui se confondent avec le laiton ordinaire.

Le bronze était connu des anciens, et une foule de monumens ou d'instrumens de guerre et d'économie domestique font voir qu'il était employé avec une extrême profusion. Le fer, l'acier, la fonte l'ont remplacé avantageusement dans les sociétés modernes; mais il est quelques usages pour lesquels l'emploi du bronze doit être conservé.

Les principaux bronzes, sont : le bronze monétaire, le bronze des canons, le métal des cloches, celui des tamtams,

des timbres d'horlogerie, des cymbales, et enfin l'alliage des miroirs de télescopes.

Le bronze est toujours plus dur et plus fusible que le cuivre. Il est légèrement malléable, quand il contient 85 ou 90 pour 100 de cuivre; la trempe le rend toujours plus malléable. Il s'oxide fort lentement à l'air humide et convient très-bien sous ce rapport à une foule d'usages.

La densité du bronze est supérieure à la densité moyenne des métaux dont il est formé. Il est rare pourtant que le bronze moulé présente son maximum de densité; la cristallisation, les soufflures dérangent sa texture, et produisent des vides qui rendent la densité apparente plus faible que la densité réelle. M. Briche a fait à ce sujet quelques expériences en cherchant à éviter ces causes d'erreurs. En voici les résultats.

Alliage formé de 100 cuivre, plus	Densité observée.	Densité calculée.	Différence.
4 étain	8,79	8,74	0,05
6	8,78	8,71	0,07
8	8,76	8,68	0,08
10	8,76	8,66	0,10
12	8,80	8,63	0,17
14	8,81	8,61	0,20
16	8,87	8,60	0,27
33	8,83	8,43	0,40
100	8,79	8,05	0,74

Si ces nombres sont exacts, il est évident que la contraction croît avec la quantité d'étain. Mais il ne faut pas se faire illusion sur la portée de ces résultats, car ils prouvent seulement que le bronze devient plus homogène et prend un grain plus fin, à mesure qu'on augmente la quantité d'étain.

Pour déterminer le point où l'augmentation de densité atteint véritablement son maximum, il faudrait réduire

préalablement en poudre fine les alliages qu'on voudrait peser, afin de détruire l'effet variable de la texture.

La densité du bronze est un des élémens les plus importans de la fabrication des canons; mais pour déterminer la nature de l'alliage le plus favorable sous ce rapport, il faudrait étudier la loi du phénomène, abstraction faite des effets du moulage, sur des échantillons coulés minces et réduits en poudre fine.

2181. Le bronze soumis à la fusion avec le contact de l'air s'oxide; et quoique l'étain et le cuivre s'oxident en même temps, l'oxidation de l'étain marche plus vite que celle du cuivre, en sorte que l'alliage restant se trouve plus riche en cuivre. M. Dussaussoy a fait sur ce sujet des expériences dont voici le résultat. Il s'est servi de l'alliage ordinaire des canons, formé de 100 de cuivre et 11 d'étain. Les lingots étaient moulés en sable.

Nombre des fusions.	Poids du lingot.	Déchet pour 100.	Densité de l'alliage.	Composition.	
				Cuivre.	Étain.
1	268 onces	1,2	8,565	100,3	10,7
2	236	1,6	8,460	100,7	10,3
3	204	2,1	8,386	101,8	9,2
4	172	2,5	8,478	103,0	8,0
5	140	2,6	8,529	104,0	7,0
6	104	3,0	8,500	105,5	5,5

Outre l'inconvénient qui résulte du dérangement des proportions de l'alliage, par l'effet des refontes, on en observe un autre qui s'est manifesté surtout à partir de la quatrième, c'est la production de nombreuses soufflures dans le lingot et en outre l'interposition de notables quantités d'oxide dans sa masse. Le bronze partage donc sous ce rapport les propriétés du cuivre pur. Il est facile de remédier à cet inconvénient, ainsi que s'en est assuré M. Dussaussoy. Les lingots 5 et 6, refondus en contact avec du charbon et avec addition de l'étain nécessaire pour re-

constituer l'alliage des canons, ont fourni un alliage très-beau et sans soufflures.

En général, l'oxidation marche de façon que, pour une partie d'étain qui s'oxide, il y en a deux ou trois de cuivre seulement qui s'oxident en même temps, l'alliage contenant dix fois plus de cuivre que d'étain.

2182. M. Dussaussoy fait observer que, lorsqu'on coule du bronze ordinaire dans des moules en sable, il s'établit souvent vers le jet, deux ou trois minutes après la coulée, un bouillonnement d'autant plus prolongé que la masse de l'alliage est plus forte et sa température plus élevée. La portion du bronze extravasée se fige sous la forme d'un champignon. Elle contient toujours beaucoup plus d'étain que la masse elle-même. Ce phénomène remarquable se lie aux propriétés les plus importantes du bronze. Il dépend du partage qui s'établit par le refroidissement, dans la masse de cet alliage. Une portion du cuivre et de l'étain forme un alliage qui se solidifie, tandis qu'une autre portion de ces deux métaux constitue un autre alliage qui demeure encore liquide pendant quelque temps. Si, par la nature compacte du moule, les gaz ne peuvent point s'échapper au travers de ses parois, ils remontent au travers de la masse métallique, en chassant au devant d'eux l'alliage fondu qu'elle recèle encore. Le bronze extravasé offre donc le moyen de connaître la composition de cet alliage plus fusible qui s'est formé pendant le refroidissement. Il contient généralement 8 atomes de cuivre pour 1 atome d'étain ou bien 19 d'étain pour 100. M. Dussaussoy s'en est assuré par plusieurs analyses. Du reste, nous verrons que cet alliage possède des propriétés tout-à-fait distinctes.

Ce fait établit de la manière la plus positive ce qui se passe pendant le refroidissement du bronze, et il montre qu'on ne peut jamais obtenir de grandes pièces homogènes. En effet, dès que le refroidissement commence,

l'alliage atomique le moins fusible qui puisse se produire cristallise, et la masse prend du retrait; mais bientôt la pression de la colonne métallique force l'alliage liquide à s'écouler dans l'espace vide qui s'est fait à la circonférence ou à remonter vers le haut du moule. De là, un partage qui s'établit de telle sorte, qu'à quelque distance de la base inférieure du lingot et à son centre se trouve le maximum de cuivre, tandis qu'à la circonférence du lingot vers la base inférieure et dans toutes ses parties à la base supérieure se trouve le maximum d'étain. C'est ce que mettent hors de doute les expériences de M. Dussaussoy, faites sur des lingots carrés ou méplats de treize pouces de hauteur.

		A la surface et à 6 pouces de la base.	Au centre et à 6 pouces de la base.	A la base supérieure c. à. d. au jet.
Moulage en terre. Lingot carré de 3 pouces sur 13 de hauteur, pesant 40 l.	Cuivre	98,9	100,6	100,5
	Etain	12,1	10,4	10,5
		111,0	111,0	111,0
Moulage en sable, mêmes dimensions.	Cuivre	99,9	100,9	92,9
	Etain	11,1	10,1	18,1
		111,0	111,0	111,0

2183. M. D'Arcet a fait voir que la trempe produit sur le bronze un effet très-remarquable dont les arts ont pu tirer souvent un grand parti. Cet alliage acquiert en effet par la trempe une malléabilité qui permet de le travailler au marteau; il devient plus flexible et quelquefois plus tenace; sa dureté et sa densité diminuent toujours. La couleur et le grain de l'alliage sont souvent altérés aussi. La trempe modifie encore le son de ces alliages et le rend plus grave.

Les arts tirent parti de ces diverses propriétés pour la fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles ou des monnaies. En effet, les pièces coulées, puis trempées, peuvent être travaillées au marteau, au tour, ou frappées

au balancier. Quand elles sont achevées, on leur rend par le recuit, la dureté du bronze.

Il résulte des expériences de M. Dussaussoy que l'alliage formé de 8 atomes de cuivre pour 1 atome d'étain est celui qui supporte le mieux la trempe. Sa ténacité augmente toujours par cette opération, quelle que soit l'épaisseur du lingot; tandis que les autres alliages gagnent en ténacité sous de faibles dimensions, mais en perdent au contraire quand les pièces ont plus de quatre ou cinq lignes d'épaisseur. Voici quelques-uns des résultats qui ont été obtenus à ce sujet.

	Cuivre	95	90	85	80	75
	Etain	5	10	15	20	25
		100	100	100	100	100
Avant la trempe, densité		7,92	8,08	8,46	8,67	8,57
Après la trempe, densité		7,89	8,00	8,35	8,52	8,31
Avant la trempe, dureté		100	100	100	100	100
Après la trempe, dureté		99	98	96	92	91
Echantillon de 3/4 de ligne d'épaisseur.	av. la trempe, ténacité	80	66	48	50	70
	ap. la trempe, ténacité	100	100	100	100	100
Echantillon de 8 lignes d'épaisseur.	av. la trempe, ténacité	100	100	80	80	100
	ap. la trempe, ténacité	75	78	100	100	35

Ces résultats embrassent, comme on voit, tous les bronzes employés dans les arts, et font connaître leurs propriétés les plus importantes. Il paraît bien évident que l'alliage formé de 8 atomes de cuivre pour 1 atome d'étain gagne bien plus en ténacité que les autres, et que par suite il conserve cette propriété sous de plus fortes dimensions. Malheureusement, les nombres relatifs à la dureté et à la ténacité ne sont comparables que pour le même alliage, ce qui empêche de saisir la relation exacte qui lie sans doute ces propriétés dans ces divers composés.

2184. Quelques faits observés par hasard ayant attiré l'attention sur la composition du bronze, on a cru dans ces dernières années que la présence d'un peu de fer pou-

vait en améliorer singulièrement les qualités. M. Dussaussoy a parfaitement établi les conditions dans lesquelles cette addition peut être utile, Il a fait ses expériences en introduisant dans le bronze fondu des quantités convenables de fer blanc. Il a vu qu'au delà de deux centièmes cette addition devenait nuisible. Le meilleur alliage résulte de cent parties de bronze ordinaire avec une partie de fer blanc. Les qualités que le fer communique au bronze sont bornées aux objets de petite dimension, et disparaissent quand on coule l'alliage en grosses pièces. En comparant du bronze ferreux et du bronze fait avec des métaux bien purs, on n'aperçoit pas d'amélioration. L'usage du bronze ferreux devrait donc se borner à la fabrication de petits objets ou à l'amélioration des vieux bronzes impurs.

Le bronze ferreux est plus dur et plus tenace que le bronze ordinaire, dans les objets de petite dimension. Il est toujours moins fusible que lui; et par là, il est moins disposé à offrir des soufflures dans le moulage en sable, qui en produit beaucoup dans le bronze ordinaire. La surface de la pièce moulée se figeant subitement sur les parois du moule ne laisse plus pénétrer l'air dans la masse. Mais ce précieux avantage disparaît dans le moulage en terre qui ne produit pas de souflures dans le bronze commun; il disparaît également dans un moulage en sable bien fait.

En alliant trois pour cent au plus de zinc au bronze ordinaire, on obtient des résultats analogues.

Le plomb présente au contraire de graves inconvéniens. Il facilite l'oxidation, et augmente ainsi le déchet qu'elle occasione. Il se partage d'ailleurs inégalement dans les lingots, et tend à se porter aux parties inférieures de la pièce, comme le démontrent les résultats suivans obtenus en faisant l'analyse des diverses parties d'une pièce de quatre; mise hors de service par des éraflemens considérables faits par des boulets dans l'intérieur de l'âme.

	A la plate-bande de la culasse.	Au premier renfort, extérieurement.	Au bourelet intérieurement.
Cuivre. . . .	101,11	101,42	102,41
Etain.	9,66	9,58	8,59
Plomb. . . .	0,23	trace.	0,00
Soufre. . . .	trace.	trace.	trace.
	111,00	111,00	111,00

2185. *Bronze monétaire.* La dureté remarquable du bronze non trempé aurait dû indiquer un de ses meilleurs emplois, quand bien même l'usage que les anciens en avaient fait n'eût pas suffi pour fixer l'attention des métallurgistes modernes. C'est son application à la fabrication des médailles et à celle des monnaies de basse valeur. En effet, les conditions indispensables à observer dans le choix des métaux affectés à cet usage, sont la finesse du grain, la dureté et la résistance à l'action oxidante de l'air humide. Ces qualités se trouvent réunies à un haut degré dans le bronze. Sa dureté est considérable; elle est telle, que des reliefs ou des gravures en bronze, remplis des détails les plus délicats, ont pu braver près de vingt siècles sans perdre leur finesse primitive. Sous le rapport de l'action oxidante de l'air humide, le bronze mérite encore une préférence marquée. Des médailles frappées aux premiers temps historiques se retrouvent tous les jours dans des terrains humides, où elles sont probablement enfouies depuis plusieurs siècles. A la vérité, elles sont plus ou moins altérées, mais elles ne le sont pas assez pour que l'antiquaire n'y retrouve tous les documens dont il a besoin. A ces avantages, vient se joindre la modique valeur de la matière. C'est une garantie pour la durée du produit qu'on aurait grand tort de négliger. Dans un objet d'art où l'on peut presque toujours distinguer la main-d'œuvre et la matière, la chance de la plus longue durée est toujours en faveur

de la plus grande des deux valeurs. Les monnaies d'or, d'argent, les médailles des mêmes métaux et celles de platine, sont sans cesse remises en œuvre, et passent continuellement d'une forme à l'autre. Celles de bronze qui n'ont de valeur que pour la main-d'œuvre, sont au contraire conservées avec le plus grand soin. C'est pour avoir mal saisi le point de vue sous lequel il faut envisager les médailles et les monnaies basses, que lors de la renaissance des arts on a cru que le cuivre pouvait remplir le but qu'on devait se proposer. Or, l'expérience a pleinement démontré le contraire, car non-seulement, l'*usé* très-considérable fait disparaître toutes les finesses des figures en moins de dix années de circulation, mais en outre, lorsque le hasard a placé une pièce en cuivre pur dans un lieu humide, elle ne tarde point à se dénaturer et à se détruire, rongée par l'oxidation. Malgré ces inconvéniens, le cuivre, à cause de sa malléabilité, et de la facilité avec laquelle il prend l'empreinte des coins, fut préféré au bronze lorsque sous Henri II on établit en France la monnaie des médailles. Le bronze est en effet dur, peu ductile, et présente de grandes difficultés de fabrication.

Aujourd'hui, la fabrication des monnaies ou médailles en bronze, grâces à la découverte de M. D'Arcet, n'offre plus aucune difficulté. M. Puymaurin fils l'a mise en activité à la monnaie des médailles. On moule d'abord les pièces; ensuite on les trempe pour les rendre malléables; on les frappe de quelques coups; enfin on les recuit et on les bronze.

Tous les alliages qui renferment pour 100 de 7 à 11 d'étain, ou même d'étain et de zinc, sont propres à cette fabrication. Une quantité moindre de métaux blancs les rendrait trop mous; une proportion plus forte les rendrait trop fragiles.

Bronze des canons. C'est un alliage qui est toujours formé en France de 100 de cuivre et de 11 d'étain. On a

fait de nombreux essais pour remédier à la destruction si rapide des bouches à feu, en modifiant l'alliage qui les forme, mais ces tentatives n'ont pas eu de résultat positif.

On sait seulement que l'alliage adopté en France est en général doué de toutes les qualités requises, pourvu qu'on ait soin de le former avec des métaux purs. Cette précaution, difficile à réaliser, même avec des métaux neufs, le devient bien davantage encore dans les refontes. Aussi, trouve-t-on rarement des pièces dont l'alliage soit parfaitement pur.

On cherche à donner au bronze des canons une ténacité suffisante pour résister au choc du boulet. Comme la dureté augmente avec la proportion de l'étain, mais qu'en même temps la ténacité diminue, il doit y avoir une limite en deçà et au delà de laquelle les qualités de l'alliage se détériorent.

Le plus grand défaut des bouches à feu tient au partage qui s'établit dans l'alliage au moment du refroidissement de la matière. Il en résulte des grains d'alliage plus riches en étain, et par conséquent assez fusibles pour se liquéfier au moment de l'explosion.

La composition du bronze, sa température au moment de la coulée, le temps employé au refroidissement, sont autant de causes qui influent sur les qualités des bouches à feu. Les altérations qui s'opèrent dans le coulage sont très-difficiles à maîtriser. Deux pièces coulées simultanément avec le même bronze présentent quelquefois des différences telles, que l'une peut à peine supporter quelques coups et que l'autre, au contraire, n'offre pas d'altération après un long service.

Outre ces diverses circonstances, il est constaté par un grand nombre d'épreuves que le même alliage ne convient point à tous les calibres. Pour les pièces de huit et au dessous, il paraît que la meilleure proportion serait celle de 100 p. de cuivre pour 8 d'étain. Pour les pièces de 12

et au dessus, il faudrait préférer l'alliage ordinaire de 100 de cuivre pour 11 d'étain.

M. Gay-Lussac a développé les motifs de cette préférence. Elle est fondée sur la discussion attentive des causes qui font périr ordinairement les bouches à feu. Ces causes se rapportent à un défaut de ténacité, à un défaut de dureté, à la fusion ou à l'action chimique du soufre qui fait partie de la poudre.

Les pièces qui manquent de résistance ne peuvent supporter qu'un petit nombre de coups. Trois cents ou cinq cents coups les mettent hors de service. Il en faut même bien moins dans beaucoup de cas. Le dépérissement tient alors à des gerçures, des éraflemens ou des battemens. En général, l'alliage restant le même, sa dureté et sa ténacité diminuent avec le volume des pièces. Les pièces de fort calibre résistent donc moins que celles de petit calibre.

Les effets dus à la fusion de taches riches en étain, ainsi que ceux qui dépendent de la formation des sulfures d'étain et de cuivre, sont plus lents à se manifester. On ne les aperçoit qu'au bout d'un grand nombre de coups, et une pièce n'est mise hors de service, par cette cause, qu'au bout de trois mille ou quatre mille coups. Il se produit alors des fouilles ou excavations qui résultent de la disparition d'une portion du métal, mis en fusion par un excès d'étain ou par sa combinaison avec le soufre.

2186. *Bronze des tamtams et des cymbales.* L'alliage des tamtams a été souvent analysé. On y a toujours trouvé 78 de cuivre et 22 d'étain. Sa densité est égale à 8,815. Celui des cymbales a été l'objet d'un grand nombre d'épreuves faites par M. D'Arcet, qui a trouvé pour la composition moyenne d'un grand nombre de ces instrumens 80 de cuivre et 20 d'étain.

On avait essayé plusieurs fois de fabriquer des tamtams d'après ces données, mais, comme on pouvait s'y attendre, l'alliage obtenu se brisait par le choc. Les propriétés

que la trempe développe dans le bronze ont donné la solution du problème. M. D'Arcet, à qui cette découverte est due, l'a mise à profit pour la fabrication des cymbales et a donné tous les renseignemens nécessaires à la fabrication des tamtams.

En général, on moule l'objet qu'il s'agit de fabriquer. On chauffe les pièces au rouge-cerise, et après les avoir serrées entre des disques de fer, on les plonge dans l'eau froide. L'alliage ainsi maintenu ne peut pas se déformer par la trempe, et cette opération lui communique assez de malléabilité, pour qu'on puisse l'écrouir au marteau, comme on le fait pour les tamtams.

Un des effets les plus remarquables de la trempe à l'égard de ces objets, consiste sans doute dans l'augmentation de ténacité que l'alliage en reçoit. C'est elle qui leur permet de supporter des chocs très-forts et des vibrations extrêmes, sans se rompre. C'est elle encore qui permet d'amincir les pièces à un degré considérable, comme on le fait pour les cymbales, sans qu'il y ait à craindre qu'elles se brisent par le choc.

M. D'Arcet a prouvé qu'on pouvait utiliser cette propriété dans une foule de cas. Déjà, l'on a vu comment on en a tiré parti pour la fabrication des monnaies et celle des médailles. M. D'Arcet l'a mise à profit pour celle des clous de vaisseaux, des mortiers, des pilons, etc. Il en a proposé l'emploi pour la fabrication d'assiettes ou plats destinés aux grands établissemens. La nature de l'alliage permettrait de les rendre fort légers et un étamage qui se renouvellerait de lui-même garantirait de tout accident. Il suffit, en effet, de plonger chaque jour ces vases après les avoir lavés, dans de l'eau contenant un peu de crème de tartre et un peu d'étain. Un séjour de quelques instans suffit pour qu'ils se recouvrent d'une couche d'étamage capable de réparer tous les défauts de continuité que l'usure ou le frottement des couteaux et des fourchettes au-

rait pu faire naître. Pour cette application, il faudrait seulement avoir soin de faire entrer dans l'alliage quelques centièmes de zinc. Ce métal faciliterait la production de l'étamage, en décomposant les sels d'étain contenus dans l'eau.

Non trempé, l'alliage des tamtams est d'un blanc gris, à grains fins et serrés, cassant et plus fusible que le métal des canons.

2187. *Métal des cloches.* C'est un alliage très-variable, mais dans lequel on doit chercher à s'écarter le moins possible des proportions adoptées pour les tamtams et les cymbales. Toutefois, comme il est rare que les cloches soient fabriquées avec des métaux neufs, on doit s'attendre à y rencontrer assez souvent des métaux blancs autres que l'étain. Voici, d'après Thomson, la composition d'une cloche anglaise :

Cuivre. . . .	80,0
Etain.. . . .	10,1
Zinc.	5,6
Plomb. . . .	4,3
	100,0

Il est certain que les cloches doivent presque toutes contenir 20 ou 22 centièmes de métaux blancs, mais il faut généralement s'attendre à y rencontrer du plomb ou du zinc qui sont bien moins coûteux que l'étain. On y trouve aussi du bismuth, de l'antimoine en petites quantités.

Cet alliage doit toujours avoir un grain fin et serré. Il doit être très-fusible et très-sonore. Ces qualités sont réunies au plus haut degré dans l'alliage pur de cuivre et étain; l'addition des autres métaux nuit plus ou moins, mais le plomb est encore plus à redouter que le zinc.

Pendant la révolution française, on fut obligé d'extraire le cuivre du métal des cloches et l'on y parvint, par une

suite d'opérations simples qui seront exposées plus tard. On s'assura que les métaux blancs formaient toujours au moins 15 centièmes du poids de l'alliage et au plus 25 centièmes. Cette latitude est fort grande.

Les timbres d'horlogerie, les sonnettes d'appartement ont en général la même composition que les cloches. Quelquefois on y fait entrer du zinc.

C'est un alliage de cette espèce que l'on emploie en Angleterre pour fabriquer les lames, au moyen desquelles on enlève l'excès de couleur des rouleaux à imprimer dans les manufactures de toiles peintes. Il ressemble au laiton ordinaire, mais il est plus dur et plus raide. Il contient, d'après M. Berthier :

Cuivre.	80,0
Zinc.	10,5
Etain	8,0
	98,5

2188. *Miroirs des télescopes.* C'est un alliage formé de 33 parties d'étain et 66 de cuivre. Il est d'un blanc d'acier, très-dur, très-cassant et prend un beau poli. D'autres combinaisons peuvent être employées au même usage.

2189. Les procédés qu'il convient d'employer pour l'analyse du bronze ou du laiton se réduisent à deux.

Le premier et le plus sûr a été mis en usage par M. Berthier. On prend le laiton ou le bronze réduits en limaille et on les traite par l'acide nitrique. Le cuivre, le zinc et le plomb forment des nitrates solubles, tandis que l'étain se trouve converti en acide stannique insoluble. On recueille celui-ci sur un filtre et on verse de l'acide sulfurique dans la liqueur pour en précipiter le plomb à l'état de sulfate. La liqueur étant acide et étendue d'eau, l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le cuivre se dépose à l'état du sulfure. Enfin, on la porte à l'ébullition

pour expulser tout l'hydrogène sulfuré en excès, et on y verse du carbonate de soude en quantité suffisante pour précipiter tout le zinc.

Le second procédé est plus compliqué. On dissout dans l'acide nitrique et on sépare l'acide stannique. La liqueur filtrée est débarrassée du plomb au moyen de l'acide sulfurique. On ajoute alors de l'acide hydrochlorique à la liqueur et on la fait évaporer. Il faut ajouter de l'acide hydrochlorique, tant qu'il se dégage du gaz nitreux, afin de ramener le résidu à l'état de chlorure de cuivre et de chlorure de zinc. On dissout ce résidu dans l'eau, qu'on rend acide au moyen d'un peu d'acide hydrochlorique et on en précipite le cuivre, à l'aide d'une lame de fer. On rassemble ce cuivre, on le lave et on le dissout dans l'acide nitrique pour le précipiter de nouveau par la potasse, afin de le doser à l'état d'oxide. Quant à la liqueur qui renferme le fer et le zinc, il faut y ajouter un peu d'acide nitrique et faire bouillir, afin de peroxider le fer. Le fer se sépare du zinc par les carbonates ou l'acide acétique, comme s'il s'agissait de séparer le fer du manganèse.

Si l'alliage contenait du fer, on le traiterait par l'acide nitrique, ce qui donnerait l'acide stannique. On séparerait le plomb par l'acide sulfurique et le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Il faudrait ensuite peroxider le fer au moyen d'un peu d'eau régale, en opérer la précipitation par le carbonate d'ammoniaque et précipiter enfin le zinc par le carbonate de soude.

Etamage du cuivre.

2190. L'étamage du cuivre consiste à appliquer sur ce métal une couche mince d'étain pur ou d'un alliage d'étain et de plomb, ou bien enfin d'un alliage d'étain et de fer. Nous entrerons dans quelque détail sur ces opérations.

Proust a fait étamer cinq lames de cuivre d'un pied carré, et il a déterminé soigneusement la perte qu'elles

avaient éprouvée par le raclage, opération qui consiste à enlever la couche superficielle d'oxide.

La première a perdu	288 grains.
La deuxième. . . .	350
La troisième. . . .	355
La quatrième.. . .	360
La cinquième. . . .	393
Moyenne..	349

On a rangé les plaques dans l'ordre de leur plus grand déchet, et il suffit d'un coup d'œil pour se convaincre qu'il dépend de l'ouvrier de faire supporter une perte plus ou moins grande aux pièces qui lui sont confiées. La moyenne, d'après ces expériences, est de deux grains et demi par pouce carré, et le minimum de deux grains.

Le plus souvent toutefois on se borne à décaper la pièce au moyen de l'hydrochlorate d'ammoniaque. A cet effet, on la saupoudre de ce sel pulvérisé, on la chauffe et on la frotte vivement avec un tampon d'étoupe pour étendre la poudre sur toute sa surface. Lorsqu'elle est devenue très-brillante, on met une quantité d'étain convenable sur cette pièce, qu'on tient toujours sur le feu. Lorsque celui-ci est en pleine fusion, on l'étend avec un morceau d'étoupe par un frottement plus ou moins rapide sur toute la surface du cuivre, et l'on continue à frotter jusqu'à la fin de l'opération, en ayant soin de rassembler l'excédant d'étain, de manière à le détacher de la pièce. Pour prévenir l'oxidation de l'étain, on place souvent sur le bain une petite quantité de résine qui fond et couvre toute sa superficie. D'après les expériences de Proust, une casserole d'un pied carré de surface et les cinq lames précédemment citées, ont pris à l'étamage d'étain pur les quantités suivantes :

Casserole	140 grains.
Première lame.	144
Deuxième lame.	178
Troisième lame.	200
Quatrième lame.	208
Cinquième lame.	230
Moyenne.	183

Cette quantité présente donc de grandes variations. Le minimum est 1 grain par pouce carré; le maximum 1 5/8, et la moyenne 1 2/8. On pourrait penser d'après cela, que la quantité d'étain qui s'unit au cuivre est très-variable, mais ces différences proviennent évidemment de la liquidité imparfaite que possède l'étain pur en fusion. Il en résulte que l'excès de ce métal reste attaché à celui qui forme le véritable étamage. Car, d'ailleurs, la couche qui constitue ce dernier est uniforme, et l'adresse de l'ouvrier occasione seule les différences mentionnées. S'il presse plus ou moins, au moyen de son chiffon ou de son tampon d'étoupe, il détermine une plus ou moins grande quantité d'étain en excès à se détacher et à couler dans la partie déclive de la pièce. Il est bon d'observer à cet égard, que la portion d'étain qui peut s'enlever de la sorte n'a pas une adhérence suffisante pour rester en place lorsque la pièce sera soumise à l'action de la chaleur. Dès que la température s'élève au point de fusion de l'étain, elle fond et coule, tandis que la couche de véritable étamage résiste très-bien à cette même température. L'intérêt de l'ouvrier et celui du consommateur sont donc d'accord dans cette circonstance.

En rapprochant les résultats produits par le raclage et ceux de l'étamage subséquent, on voit que si on enlève deux livres et demie de cuivre, on les remplace par une

livre et quatre d'étain seulement. La pièce perdrait donc en définitive une livre trois quarts de son poids.

L'étamage, même le plus soigné, n'est pas de longue durée, et cette durée est à peu près constante. Lorsqu'il est fait avec l'étain pur, sa couleur est d'un blanc d'argent et il prend un ton jaunâtre dès qu'il éprouve un commencement d'oxidation.

Plusieurs causes concourent à la destruction de l'étamage des vaisseaux employés aux besoins domestiques. L'oxidation par l'air, la dissolution par les alimens acides et l'usure par le frottement des cuillers ou par le récurage au sable. Si on examine ce qui arrive à un vase de cette espèce, on verra que la première fois qu'il est employé à chauffer des corps gras, l'excès d'étain entre en fusion et coule au fond de la pièce, où on le retrouve sous forme de petites grenailles. Quant à la couche de véritable étamage, elle ne résiste pas plus d'un mois si on fait usage chaque jour du même ustensile. La plus grande partie est emportée par le récurage. Une portion inappréciable se détache par le frottement des cuillers et se mêle aux alimens. Enfin, une quantité plus ou moins grande est dissoute par les ingrédiens acides qui sont employés dans l'art du cuisinier. L'expérience prouve que cette dernière portion, la seule qui mérite quelque attention, n'offre pas d'inconvénient dans les circonstances ordinaires, et que le sel d'étain qui se mêle aux alimens par suite de l'emploi du vinaigre ou du jus de citron, ne présente pas de danger réel.

2191. *Étamage par un alliage de plomb et d'étain.* On fait généralement entrer dans l'alliage employé à cet usage un tiers ou un quart de plomb. Rarement on élève cette proportion à la moitié. Avec un peu d'habitude et en comparant les pièces étamées à l'étain et à l'alliage, on peut aisément les distinguer au coup d'œil. Celui qui contient du plomb présente une couleur bleuâtre semblable à celle du mercure bien pur. L'opération s'exécute de la même

manière que dans le cas précédent. Mais l'alliage étant fusible à 170° c. environ, c'est-à-dire bien au dessous du point de fusion de l'étain pur, il en résulte que l'alliage coule mieux et qu'il s'en attache moins à la surface de la pièce. Chaque pouce carré de superficie n'en prend qu'un grain.

Les inconvéniens sanitaires qui pouvaient résulter de la présence du plomb dans cet étamage, ont donné naissance à une longue controverse à laquelle Proust a mis fin par des expériences faites avec un grand soin. Supposant que l'étamage soit fait avec un alliage de 2 étain et 1 plomb et qu'une casserolle d'un pied carré, par exemple, puisse servir pendant quarante-cinq jours avant d'avoir besoin d'être étamée de nouveau, l'on voit, en mettant les choses au pire, que ce vase aurait perdu 72 grains d'alliage. On aurait ainsi 24 gr. de plomb à répartir en quarante-cinq jours, c'est-à-dire par jour, à peu près un demi-grain de plomb. Il est évident qu'un vase de cette capacité fournirait des alimens à cinq personnes au moins; d'où il suit que chacune d'elles prendrait en définitive 1/10 de grain de *plomb métallique* par jour. Cette quantité, déjà très-faible, devient nulle si on observe, 1° qu'on n'attend jamais que le cuivre soit entièrement mis à nu pour réparer l'étamage; 2° que la plus grande partie de l'alliage est véritablement enlevée par les récurages fréquens de l'ustensile; 3° que pour détacher des parcelles d'alliage pendant la confection des alimens, il faut se servir de cuillers en fer ou en métal, et qu'on peut remédier à cet inconvénient en se servant de cuillers en bois; 4° enfin, que les alimens acides capables d'agir sur l'étamage, dissolvent toujours l'étain sans toucher au plomb.

Ce dernier résultat, que la théorie des rapports électriques des métaux entre eux permettait de prévoir, a été constaté par Proust dans ce cas particulier d'une manière

très-satisfaisante. Il fit étamer huit casserolles avec divers étamages dans l'ordre suivant :

1° étain pur.
2° étain 95, plomb 5.
3° étain 10, plomb 90.
4° étain 15, plomb 85.
5° étain 20, plomb 80.
6° étain 25, plomb 75.
7° étain 30, plomb 70.
8° étain 50, plomb 50.

9° — plomb pur.

Abstraction faite du vase étamé au plomb pur, qui par sa couleur bleuâtre et terne serait constamment repoussé par le consommateur, Proust rapporte que l'action du vinaigre sur les huit premiers donna les résultats suivans. On se servait de vinaigre très-fort ; on le fit bouillir jusqu'à réduction au quart de son volume et on trouva qu'il avait dissous une assez grande proportion d'étain, mais il fut impossible d'y indiquer la moindre trace de plomb. Toutefois, les casserolles étamées avec les alliages offraient à leur surface intérieure un léger dépôt gris pulvérulent facile à détacher, que Proust reconnut pour du plomb métallique. Ce dépôt donnait à l'étamage une couleur plombée, d'autant plus marquée, que la proportion de plomb dans l'alliage était elle-même plus considérable. Le plus fort de ces dépôts ne formait pas un poids de demi-grain. Ces résultats se lient évidemment avec l'action bien connue de l'étain métallique sur les dissolutions salines de plomb. L'étain, mis en contact avec elles, s'empare de l'oxigène et de l'acide et précipite le plomb à l'état métallique en se substituant à sa place. On conçoit, d'après ce fait, qu'un acide mis en contact à la fois avec du plomb et de l'étain, dissoudra toujours ce dernier sans toucher à l'autre, tant que l'étain n'aura pas entièrement disparu.

Mais en même temps, Proust eut l'occasion d'observer un phénomène qui a acquis une grande importance pratique. Le premier vase étamé à l'étain pur lui offrit après l'action de l'acide acétique des dessins en zônes concentriques entrelacés les uns dans les autres, évidemment produits par la cristallisation de l'étain mise à nu. C'est le phénomène du *moiré métallique*. Ce genre d'essai, facile à exécuter, permettra toujours de distinguer avec certitude l'étamage à l'étain fin, et la vaisselle d'étain fin de l'étamage ou de la vaisselle qui renfermerait du plomb. Proust s'est assuré qu'il n'avait pas lieu dans les alliages qui contenaient 1/20 de plomb.

Nous avons donné quelque développement à cet article, et nous avons suivi, pas à pas, le travail de Proust, qui nous a offert des détails remplis d'intérêt et remarquables par leur netteté, afin de populariser autant que possible des faits d'une grande importance pratique. Il semble que toutes les difficultés seraient levées si on faisait usage constamment d'étain pur; mais il est beaucoup de circonstances dans lesquelles on ne peut s'y astreindre. Ce genre d'étamage ne convient qu'aux pièces à grande surface, dans lesquelles l'ouvrier peut librement agir. Mais dans tous les cas où il s'agit de faire pénétrer l'étamage dans les replis des cannelures ou au fond de vases étroits et longs, on est obligé de donner la préférence à un alliage de plomb et d'étain. Ce dernier coule mieux, s'applique plus exactement et couvre toutes les surfaces anguleuses d'une manière égale et uniforme qui rend le travail plus facile.

Bien entendu que dans tous ces cas, il faut avoir soin, comme dans l'étamage ordinaire, de renforcer le fond des pièces destinées à un service actif au moyen d'une épaisse couche d'étamage. Proust indique la proportion de 3 étain et 1 plomb comme le plus convenable pour ces renforts ou surcharges.

2192. *Étamage par un alliage d'étain et de fer.* M. Bi-

berel a fait connaître un mode d'étamage qui mériterait d'être plus généralement adopté. Il consiste à faire usage de l'alliage de 6 parties d'étain et de 1 partie de fer dont nous avons déjà parlé. L'emploi de cet alliage présente, il est vrai, quelque difficulté, mais on pourrait le rendre plus maniable en diminuant la dose du fer.

Pour étamer le cuivre avec cet alliage, il faut porter la température du cuivre un peu au dessous du rouge, appuyer fortement le lingot d'alliage sur la pièce et la frotter lentement. Ces précautions ont pour objet de remédier à la difficulté avec laquelle cet alliage entre en fusion, ce qui en fait, du reste, le principal mérite. Quand la pièce est couverte, on la laisse refroidir et on gratte légèrement sa surface au moyen d'un racloir. Enfin, on l'étame comme à l'ordinaire, mais seulement avec une légère couche d'étain pur.

Cet étamage est bien plus durable que l'autre, soit à cause de sa fusion plus difficile, soit à cause de l'épaisseur de la couche qu'il forme et qui est sept fois plus forte environ. On n'est donc pas obligé de le renouveler aussi souvent, ce qui le rend à la fois plus économique en même temps qu'il est plus salubre.

D'ailleurs, l'adhérence de cet étamage est telle, qu'on pourrait dans beaucoup de cas travailler les lames étamées par les procédés qu'on applique au cuivre pur. Ainsi, il peut supporter l'action du laminoir, et l'on a frappé des médailles avec des lames étamées de la sorte, sans que la couche d'étamage se soit gercée ou soufflée et sans qu'elle ait en rien perdu de son adhérence avec le cuivre. La parfaite adhérence qui existe entre cet étamage et le cuivre tient sans aucun doute à la température élevée, à laquelle s'est faite son application. En diminuant la dose du fer, on perdrait donc de ce côté; on obtiendrait des couches d'étamage moins épaisses; on aurait enfin un étamage plus fusible. Mais l'opération serait plus facile et on aurait

moins à faire pour déterminer les ouvriers à s'en servir.

2193. *Etamage par voie humide.* Le cuivre n'est pas susceptible d'être étamé par voie humide, mais le laiton, à cause du zinc qu'il contient, se prête parfaitement à cette opération. Elle s'exécute pour le blanchîment des épingles. Rien de plus facile que de revêtir les épingles ou les objets en laiton d'une couche mince d'étain pur. Il faut d'abord décaper les matières au moyen d'une dissolution de crême de tartre, d'une eau chargée de lie de vin ou même d'une eau mélangée de lie de bière.

Le décapage terminé, on place les objets qu'on veut étamer dans une bassine de cuivre à fond plat. S'il s'agit d'épingles, par exemple, on met une couche d'épingles, par dessus on met une couche d'étain en grenailles et ensuite une couche de crême de tartre. On remet ensuite des épingles, de l'étain et de la crême de tartre, jusqu'à ce que la bassine soit remplie. On remplit enfin doucement la bassine d'eau et on fait bouillir pendant une heure. Au bout de ce temps, les épingles sont parfaitement étamées.

Cette opération est facile à comprendre. La crême de tartre dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène. Il se forme un tartrate double de protoxide d'étain et de potasse. Le laiton ou plutôt le zinc qu'il renferme décompose ce sel d'étain ; le zinc passe dans la dissolution et l'étain se précipite sur les épingles où il forme une couche mince et parfaitement continue.

Packfong ou cuivre blanc de la Chine.

2194. C'est un alliage fort remarquable employé dès longtemps par les Chinois, et que l'on fabrique maintenant en France en assez grande quantité. Cet alliage a presque le blanc de l'argent. Il prend un beau poli ; il est très-sonore. Il est assez malléable à froid, ainsi qu'à la chaleur rouge, mais il s'égrène à la chaleur blanche.

On ne peut le laminer qu'avec de grandes précautions. Chaque fois qu'on le passe au laminoir, il faut le chauffer au rouge-cerise et le laisser refroidir complètement. Lorsqu'il se présente quelques gerçures, on les fait disparaître sous le marteau.

Les orfévres passent la pierre-ponce sur le packfong comme sur l'argent. On lui donne la couleur, en le trempant dans un mélange de 100 parties d'eau et de 14 parties d'acide sulfurique.

Voici la composition de divers packfongs.

	Pour cuillers, fourchettes.	Pour garnitures de couteaux, mouchettes.	Pour objets laminés.	Pour objets qui ont des soudures.	Plus blanc, mais plus aigre et plus dur.	Packfong chinois.
Cuivre..	50	55	60	57	53	40,4
Nickel..	25	22	20	20	22	31,6
Zinc....	25	23	20	20	23	25,4
Plomb..	0	0	0	3	0	0,0
Fer.....	0	0	0	0	2	2,6
	100	100	100	100	100	100,0

La fabrication du packfong est fort simple. On y emploie le nickel spongieux qui nous vient des fabriques d'Allemagne. Après avoir concassé le nickel en morceaux de la grosseur d'une noisette et divisé le cuivre et le zinc, on mélange ces trois métaux et on les met dans un creuset, mais en ayant soin qu'il y ait du cuivre dessus et dessous. On recouvre le tout de poussier de charbon et on chauffe dans un fourneau à vent. Il faut remuer fréquemment le mélange pour que le nickel entre en combinaison; il faut en outre tenir l'alliage long-temps en fusion, au risque de perdre quelques centièmes de zinc.

Quand on refond les rognures et les limailles de packfong, on y ajoute 3 ou 4 centièmes de zinc, pour remplacer celui qui se volatilise.

Alliage de cuivre et antimoine.

2195. Celui qu'on obtient avec 25 parties d'antimoine et 75 parties de cuivre est cassant, lamelleux, violet. Il prend un beau poli. Il est plus fusible que le cuivre. L'alliage perd la couleur violette, quand il renferme les deux métaux à parties égales. Il prend un ton de plus en plus blanchâtre, à mesure qu'on augmente la proportion d'antimoine.

Analyse des matières cuprifères.

2196. Le cuivre se dose à l'état de deutoxide calciné, que l'on a soin de peser promptement, parce qu'il absorbe très-vite l'humidité de l'air. On le précipite de ses dissolutions par les alcalis fixes ou les carbonates alcalins. On chauffe ensuite jusqu'au rouge le carbonate ou l'hydrate obtenu. On dose aussi le cuivre à l'état métallique en le précipitant par le zinc ou le fer et même le plomb. On emploie des barreaux de fer épais et bien forgés. Le cuivre ne se précipite pas très-bien de toutes ses dissolutions par le fer. On donne la préférence aux dissolutions obtenues par l'acide sulfurique, ou mieux encore à celles qui sont faites par l'acide hydrochlorique. Il faut qu'elles soient avec excès d'acide. Cette précipitation se fait lentement à froid, et promptement à chaud. Le cuivre ainsi précipité est très-divisé et facilement oxidable; il faut le laver promptement et le dessécher à l'étuve; mais il vaut mieux encore chauffer ce cuivre dans un creuset avec de l'oxide rouge de mercure et le ramener ainsi à l'état de deutoxide.

Le zinc précipite le cuivre de toutes les dissolutions; on se sert de barreaux de zinc forgés. Le plomb ne peut servir à précipiter le zinc de ses dissolutions sulfurique et hydrochlorique, parce qu'il y forme des sels insolubles. Il vaut mieux employer le zinc quand cela est possible.

En général, on peut donc précipiter le cuivre de ses

dissolutions par le fer ou le zinc, par les alcalis fixes ou par leurs carbonates. Pour le dosage, il faut toujours ramener ce métal à l'état de deutoxide à l'aide de procédés convenables.

Les moyens qu'on emploie pour séparer le cuivre des autres métaux sont en général les mêmes que ceux qu'on a indiqués pour le cobalt et le nickel. On se sert de plus, d'un agent très-efficace, l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre de ses dissolutions sans toucher aux métaux des trois premières sections, non plus qu'à un grand nombre de ceux de la quatrième. L'hydrogène sulfuré sépare le cuivre à l'état de bisulfure; mais au lieu de le peser sous cette forme, il vaut mieux convertir le sulfure en deutoxide par le grillage. Vers la fin du grillage, on mêle la matière avec du peroxide de mercure et on chauffe au rouge, afin de brûler plus complètement le soufre et le cuivre lui-même.

Le cuivre se trouve souvent avec le chrôme. On l'en sépare comme le fer, en traitant la matière au creuset par la potasse ou le nitrate de potasse. Le chrôme passe à l'état de chrômate de potasse qui se dissout et l'oxide de cuivre reste.

Le cuivre et le manganèse se séparent en précipitant le cuivre par un métal, ou l'hydrogène sulfuré. On précipite ensuite le manganèse par un carbonate alcalin ou bien par un hydrosulfate.

Le cuivre et le fer se séparent par l'hydrogène sulfuré. Autrefois, on les séparait par l'ammoniaque qui dissout l'oxide de cuivre et qui ne dissout pas le peroxide de fer. Mais dans ces derniers temps, on s'est assuré que ce procédé est inexact et qu'une partie de l'oxide de cuivre demeure combinée au peroxide de fer, même en présence de l'ammoniaque. On peut aussi précipiter le cuivre par le fer, en pesant le barreau avant et après l'opération; on connaît ainsi la quantité de fer qui est passée dans la dis-

solution, et on peut la soustraire de la quantité totale de fer obtenue. On peut aussi précipiter les deux hydrates, les dissoudre dans l'acide acétique, évaporer à siccité et traiter par l'eau. Il se dissout de l'acétate de cuivre, et il reste du peroxide de fer.

Le cuivre, le nickel et le cobalt se séparent par l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre. On peut précipiter le cuivre par le fer ou le zinc qui sont sans action sur les sels de cobalt ou de nickel. Les carbonates précipitent le cuivre avant le cobalt qui d'ailleurs précipite en rose. On peut traiter les oxides par l'oxide oxalique qui ne dissout que le cuivre.

On essaye souvent les matières cuivreuses par la voie sèche. Quand on opère sur des oxides ou des carbonates, il suffit de les fondre au creuset brasqué avec addition de deux ou trois parties de flux noir. Si les matières contiennent du fer, on élève très-fortement la température; les deux métaux sont réduits, mais ils se séparent.

L'essai des cuivres impurs peut se faire par la coupellation, mais cette opération a tant d'analogie avec celle qu'on exécute en grand pour affiner le cuivre, que nous en parlerons seulement en traitant de la métallurgie du cuivre.

CHAPITRE XVIII.

Plomb. *Composés binaires ou salins de ce métal.*

2197. Le plomb est un métal très-anciennement connu; il en est déjà question dans les livres de Moïse. Les anciens chimistes le désignaient sous le nom de *saturne*.

Ce métal se rencontre en assez grande quantité dans la nature et particulièrement à l'état de *galène* ou protosulfure de plomb. Il est employé dans les arts sous des formes très-variées.

Le plomb est gris bleuâtre. Fraîchement coupé, il a de l'éclat; il est très-mou et doué d'une odeur particulière. Sa densité est égale à 11,35, quand on la prend sur le plomb impur du commerce; mais celle du plomb parfaitement pur est égale à 11,445. Quand on écrase le plomb ou qu'on le frappe à coups de marteau, il s'échauffe au point de devenir brûlant, et toutefois sa densité n'augmente pas sensiblement. On prétend même que sa densité diminue, lorsqu'il est écroui dans un espace libre. Quand il est écroui dans un espace limité, elle augmente. Il entre en fusion à 322 centigrades. Il est donc très-fusible, mais moins que l'étain. Il est volatil à la chaleur blanche; mais en vase clos, il se vaporise très-peu.

Il est susceptible de trois degrés d'oxidation au moins, et il paraît capable même de former un sous-oxide. A la température ordinaire, il se ternit et se couvre d'une couche d'un oxide gris terne qui serait ce sous-oxide. Il est possible que ce sous-oxide existe, car on peut former un sous-sulfure bien déterminé qui lui correspondrait. Exposé à l'air humide, il s'oxide plus rapidement et se couvre de carbonate de plomb. Le plomb ne décompose l'eau, en aucune circonstance.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se forme une flamme rare, mais visible. Le métal se convertit alors en protoxide très-liquide. Il est certain qu'au moment de l'oxidation du plomb, il se développe beaucoup de chaleur, car en exposant comparativement du plomb et de l'oxide de plomb dans le même fourneau, on voit l'oxide de plomb se ramollir à peine, tandis que l'oxide qui provient de la combustion coule comme une huile. Cette observation explique beaucoup de circonstances qui se présentent dans l'art

de l'essayeur ou dans la coupellation en grand du plomb argentifère.

Les acides oxigénans le dissolvent facilement. L'acide sulfurique étendu d'eau ne l'attaque pas. Lorsqu'il est concentré et bouillant, le plomb le décompose; il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du sulfate de plomb. L'acide hydrochlorique concentré et bouillant agit un peu sur le plomb. L'eau régale le dissout. L'acide acétique le dissout aussi, mais seulement avec le contact de l'air. Les alcalis facilitent l'oxidation du plomb au contact de l'air; il se produit des plombates de ces bases. Le chlorate, le nitrate et le bisulfate de potasse l'oxident.

2198. On connaît des variétés de plomb très-nombreuses, à cause des métaux qui s'y trouvent naturellement unis et que son exploitation n'en sépare pas complètement. Les plombs du commerce renferment presque tous du cuivre. La quantité de ce métal s'élève souvent à un ou deux centièmes. On y rencontre aussi de l'antimoine, de l'arsenic, du zinc et des traces d'argent. Il n'est pas rare d'y trouver un peu de soufre. Il faut donc porter quelque attention dans le choix du plomb, quand on veut en avoir de très-pur.

On trouve dans le commerce le plomb d'orfévre, provenant de litharge choisie; il ne contient qu'un peu d'argent et de cuivre.

Le plomb d'œuvre est celui que l'on obtient par le traitement immédiat de la galène argentifère; il renferme généralement du cuivre et de l'antimoine, et toujours de l'argent.

On distingue les plombs marchands en plusieurs qualités qui sont plus ou moins souillées des métaux capables de les durcir ou de colorer le cristal dans lequel on voudrait introduire l'oxide qu'ils produisent. Aussi, le plomb exempt de cuivre est-il fort recherché des fabricans de minium qui travaillent pour les cristalleries. Le plomb ai-

gre renferme ordinairement de 4 à 6 pour 100 d'antimoine; quelquefois, il n'y a pas d'antimoine, mais de l'arsenic.

C'est par cette addition d'arsenic ou d'antimoine que l'on durcit le plomb destiné à la fabrication des grenailles de chasse ou à celle des caractères d'imprimerie. Aussi, le plomb arsénié est-il recherché des fabricans de plomb à giboyer; et le plomb antimonié trouve à son tour un débouché avantageux auprès des fondeurs de caractères.

On prépare du plomb assez pur par la décomposition de l'acétate de plomb, mais il contient encore un peu de cuivre. On pourrait se procurer du plomb preque pur en décomposant le chlorure de plomb par le flux noir; mais il retiendrait encore de l'argent. On pourrait encore en avoir en décomposant le sulfate au moyen de 6 pour 100 de charbon. Pour que le plomb obtenu ne retienne pas de soufre, on le refond avec du fer. Mais alors il est difficile d'avoir du métal bien exempt de soufre ou de fer.

Le moyen le plus sûr de se procurer du plomb parfaitement pur, consiste à décomposer la céruse de Clichy par le charbon. Quand elle a été bien lavée, il est impossible que le plomb retienne aucun autre métal.

Le plomb du commerce contenant toujours des métaux qui lui donnent une dureté variable, on est souvent dans le cas de faire des essais à l'administration des douanes pour se procurer des plombs très-purs et très-mous destinés à plomber les caisses. Mais, outre l'effet provenant de la présence de ces métaux, il se passe des phénomènes particuliers, quand on fond le plomb au contact de l'air. Ceux-ci ont été analysés avec soin par M. Coriolis. Nous allons faire connaître les principaux résultats qu'il a observés.

2199. Ses expériences avaient pour objet d'apprécier le poids des voitures par l'écrasement de cylindres en plomb placés sous une des roues. Les résultats variaient singulièrement pour les divers plombs; ils variaient en outre, pour

le même plomb, celui-ci devenant de plus en plus dur quand on le refondait, sans prendre d'extrêmes précautions contre l'oxidation. L'oxide de plomb qui se forme à la surface pénètre donc en partie dans le bain métallique, et celui-ci en absorbe de nouvelles quantités à chaque nouvelle fusion. Pour éviter cet inconvénient, il a fallu fondre le plomb dans un creuset muni d'un robinet à sa partie inférieure, maintenir le bain au rouge, le recouvrir de poussier de charbon et le remuer de temps à autre avec une baguette de bois. On coulait ensuite le plomb dans le moule au moyen du robinet. Avec ces précautions, les résultats deviennent constans. Il est évident que la pénétration de l'oxide dans la masse, exerce une grande influence sur la mollesse du plomb, et que dans la fabrication des plombs de douane, aussi bien que dans les fabriques de plombs laminés, il importe de combiner les procédés de manière à éviter soigneusement cet effet. On jugera mieux du reste, par les chiffres mêmes, l'importance de cette observation.

Plombs essayés.	Longueur du cylin. avant l'écrasem.	Long. moyenne après l'écras.	Charge employée.		Ecrasement.
Du commerce, moulé sans précaution	680	503	1500	kilog.	Très-variable.
Plomp pauvre d'essayeur.	680	463	1500	id.	Régulier.
Le même refondu.	680	490	1500	id.	
Plomb proven. de la céruse de Clichy.	680	333	1950	id.	Régulier.
Le même, refondu.	680	351	1950	id.	Moins régulier.
Le même, refondu de nouveau. . .	680	398	1950	id.	Encore moins régulier.
Plomb provenant de la céruse de Clichy, fondu dans le creuset à robinet.	680	303	1760	id.	Très-régulier.
Id. refondu au même creuset	680	311	1760	id.	Très-régulier.
Id. ref. de nouveau au même creuset.	680	301	1760	id.	Très-régulier.

Dans toutes ces épreuves, le plomb restait soumis pendant une minute seulement à l'influence de la charge. M. Coriolis s'est assuré que les cylindres continuent à s'écraser même au bout de vingt-quatre heures. En voici un exemple :

Charge de 1760 kilog., longueur du lingot.	680
Au bout d'une minute	317
Au bout d'une heure.	245
Au bout de vingt-quatre heures.	223

Protoxide de plomb.

2100. Le plomb donne naissance à un protoxide connu sous le nom de *massicot*, qui forme la principale partie des *litharges* du commerce. Il fournit aussi un peroxide connu sous le nom d'oxide puce de plomb. Enfin, il produit un ou plusieurs oxides intermédiaires confondus sous le nom de *minium*.

Les oxides de plomb sont facilement réduits par les corps combustibles, tels que l'hydrogène ou le charbon. Ils sont aussi réduits par les métaux oxidables, comme le zinc et le fer.

Le protoxide de plomb est d'un jaune sale quand il est pulvérulent, et se nomme alors plus spécialement massicot. Il fond facilement; après son refroidissement, il se présente en une masse cristalline composée de lames hexaèdres régulières, jaune rougeâtres, transparentes; c'est ce protoxide micacé qu'on nomme litharge.

Cet oxide n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau. Il se combine avec les alcalis et forme des composés solubles avec la potasse et la soude. A la longue, l'oxide de plomb se sépare de ces plombates dissous, et M. Labillardière l'a obtenu par ce moyen en cristaux dodécaèdres tout-à-fait anhydres. Sa précipitation est due sans doute, à la combinaison de l'alcali avec l'acide carbonique de l'air.

Le protoxide de plomb est une base salifiable très-énergique. Il forme des sels neutres avec les acides les plus faibles, et produit même souvent des sous-sels solubles et doués d'une forte réaction alcaline. Au moyen de la chaleur, il se combine avec l'acide borique, et l'acide sili-

cique. Il se combine avec les huiles, et forme avec elles des composés qui rendent l'huile plus siccative. C'est au moyen de cette réaction que l'on prépare l'huile destinée à la peinture.

Le protoxide de plomb est un des oxides que l'on a soumis à l'examen analytique le plus attentif, à cause du rôle fréquent qu'il joue dans la détermination du poids atomique des acides organiques. M. Berzélius a soumis plusieurs fois l'oxide de plomb à des épreuves très-rigoureuses, et il s'est arrêté à la composition suivante :

1 at. plomb	1294,5	92,83
1 at. oxigène	100,0	7,17
	1394,5	100,0

Il forme avec l'eau un hydrate que l'on obtient en précipitant un sel de protoxide par un alcali en léger excès. Cet hydrate, exposé à l'air, en attire l'acide carbonique. Il est blanc et renferme :

1 at. protoxide	1394,5	92,5
2 at. eau	112,5	7,5
	1507,0	100,0

L'oxide de plomb forme des plombates avec les alcalis. Le plombate de potasse est soluble; il en est de même de celui de soude. Ceux de baryte, de strontiane, sont presque insolubles. Les plombates de baryte et de strontiane sont facilement décomposés par tous les acides et même par l'acide carbonique. Le plombate de chaux est un peu soluble. On met à profit cette propriété pour teindre les cheveux en noir, au moyen d'une pâte formée d'oxide de plomb et de lait de chaux. En général, les plombates alcalins sont tous propres à cet usage. Leur base dégraisse les cheveux, et l'oxide de plomb qu'ils renferment forme un sulfure noir avec le soufre que contiennent les cheveux.

Dans les arts, le protoxide de plomb se prépare à l'état de massicot ou de litharge.

Le massicot n'a aucune application par lui-même : aussi, ne le trouve-t-on pas dans le commerce ; c'est un produit transitoire de la fabrication du minium. Il s'obtient par l'oxidation du plomb à une température peu élevée et incapable de mettre l'oxide en fusion. On le sépare du plomb en excès par des lavages et des décantations. Il est d'un jaune sale et pulvérulent.

2201. Les litharges s'obtiennent au contraire, par l'oxidation du plomb à une température assez haute, pour que l'oxide soit fondu. Les litharges sont donc moins propres que le massicot à la plupart des usages auxquels elles sont destinées, puisqu'il faut les réduire en poudre ; mais, elles compensent cet inconvénient par plusieurs avantages. Elles se conservent mieux à l'air ; elles attirent bien un peu d'acide carbonique, mais moins que le massicot qui se carbonaterait très-promptement. Elles sont à plus bas prix que le massicot ; en effet, celui-ci résulte d'une oxidation faite exprès, tandis que les litharges sont un produit accidentel et inévitable de la coupellation du plomb argentifère. Si on ne trouvait pas à s'en défaire, il faudrait les réduire pour les ramener à l'état de plomb métallique. On peut donc les livrer à plus bas prix que le massicot.

On distinguait autrefois deux sortes de litharges ; *la litharge d'or* et *la litharge d'argent*. La première est rougeâtre ; la seconde, jaune. La différence est due à la présence du minium qui se trouve en quantité notable dans les litharges rouges et qui ne se rencontre pas dans les litharges jaunes. Est-ce à la couleur seule que ces dénominations sont dues ; ou bien, les anciens chimistes auraient-ils observé que les litharges jaunes conviennent seules à la scorification des minérais d'argent, et que les litharges rouges, qu'il faut éviter d'y employer, peuvent

néanmoins servir pour scorifier les minérais d'or? C'est une question que je ne puis décider.

Dans la coupellation des plombs d'œuvre, la litharge qui se produit la première est noire ou grisâtre; elle prend le nom d'*abstrich*. Il se forme ensuite des litharges jaunes, et enfin les litharges ordinaires qui sont cristallines, lamelleuses, micacées et rougeâtres.

L'abstrich est compacte, noir, un peu métalloïde; il prend naissance, dès que le plomb est chauffé au rouge. Sa teinte va ensuite en s'affaiblissant; on obtient des litharges grises et enfin des litharges jaunes. L'abstrich noir ou gris est toujours mis à part, soit à cause de sa couleur qui ne permettrait pas de le livrer au commerce comme litharge, soit et surtout à cause de sa composition qui permet d'en tirer un meilleur parti. En effet, il existe dans le plomb d'œuvre des métaux plus oxidables que le plomb, et dont les oxides se condensent dans les premiers produits. L'antimoine est dans ce cas, et c'est à sa présence que les abstrichs doivent leurs caractères particuliers. Ils en contiennent tous d'assez grandes quantités, et souvent on en trouve 20 centièmes, d'après M. Berthier, qui a examiné un grand nombre d'abstrichs. D'après cela, on voit qu'il suffit de réduire ces matières pour obtenir à bas prix un plomb très-convenable pour la fabrication des caractères d'imprimerie.

La couleur noire des abstrichs tient à ce que l'antimoine, au moins en partie, s'y trouve à l'état de sulfure. En effet, M. Berthier est parvenu à reproduire artificiellement l'abstrich, en fondant ensemble une partie de sulfure d'antimoine avec quatre ou dix parties de litharge. Il se réduit un peu de plomb, et l'on obtient une matière semblable aux abstrichs et contenant du sulfure d'antimoine, du protoxide d'antimoine et de l'oxide de plomb. La séparation du sulfure d'antimoine pendant la coupella-

tion montre que le plomb d'œuvre retient toujours une quantité notable de soufre.

Les abstrichs perdent leur couleur par le grillage; le sulfure d'antimoine qu'ils renferment, étant converti en protoxide.

Quand le plomb est cuivreux, il s'oxide beaucoup de cuivre pendant la formation des abstrichs; mais, dès que celle-ci s'arrête, le cuivre au contraire s'oxide plus difficilement que le plomb. On obtient donc des litharges moins cuivreuses, et le cuivre reparaît ensuite à la fin de la coupellation.

2202. La litharge exerce sur les sulfures métalliques des réactions qu'il était nécessaire d'examiner avec soin pour se rendre compte des phénomènes qui se produisent dans le traitement d'un grand nombre de produits métallurgiques et dans la scorification par le plomb ou la litharge des divers sulfures, tenant or ou argent, qu'on essaie par ce procédé. M. Fournet a entrepris à ce sujet une série d'expériences dont les résultats ont été confirmés et développés par M. Berthier.

Employée en quantité suffisante, la litharge décompose tous les sulfures; mais la quantité nécessaire pour produire cet effet dépasse de beaucoup celle que l'on déterminerait par le calcul, si l'on voulait supposer que tout le soufre sera transformé en gaz sulfureux, et que les métaux deviendront libres. La différence provient de ce que la litharge possède la propriété de s'unir aux sulfures métalliques. La combinaison ainsi formée, ne peut être détruite que par l'emploi d'un grand excès de litharge. Non-seulement, la combinaison d'un sulfure avec la litharge diminue l'action de celle-ci sur les sulfures métalliques; mais encore certains oxides, en se combinant avec elle, produisent le même effet. D'où l'on voit que la litharge exerce sur les sulfures métalliques une action décroissante, limitée par la formation d'un oxisulfure et

par celle d'un composé de litharge avec le nouvel oxide produit. La limite ne peut se déterminer que par l'expérience.

L'action de la litharge sur les sulfures alcalins a été peu étudiée. M. Berthier a vu qu'avec le sulfure de barium, il se forme du sulfate de barite, du plombate de barite, du sulfure de barium et du plomb métallique. Il en est de même avec le sulfure de calcium. M. Fournet s'est assuré qu'il se produit du sulfate de chaux, du plombate de chaux, du sulfure de calcium et du plomb métallique. Dans ces réactions, il ne se dégage donc pas de gaz sulfureux, et si la proportion des produits doit varier selon les dosages, il est probable que leur nature change peu.

Le sulfure de manganèse est décomposé complètement par trente fois son poids de litharge. Il se forme du gaz sulfureux, du plombate de protoxide de manganèse qui produit une scorie vert-olive et du plomb métallique. Avec de moindres doses de litharge, il se forme des sulfures doubles de plomb et de manganèse ; la scorie elle-même dissout une partie des sulfures.

Le proto-sulfure de fer exige aussi trente fois son poids de litharge pour une complète scorification. On obtient du gaz sulfureux, du plombate de protoxide de fer en scorie compacte, vitreuse, rouge de résine et transparente, et du plomb métallique. Avec de moindres quantités de litharge, les effets sont les mêmes que lorsqu'on emploie le sulfure de manganèse.

Le bisulfure de fer, c'est-à-dire la pyrite ordinaire n'est bien scorifiée que par cinquante fois son poids de litharge. Il se dégage du gaz sulfureux ; il se forme une scorie composée d'oxides de plomb et de fer ; il se rassemble du plomb métallique. En diminuant la dose de litharge, on obtient des oxisulfures et des sulfures doubles. Quand on prend seulement six parties de litharge, il se produit un sulfure double et du sous-sulfure de plomb.

Le bisulfure d'étain, l'or musif, peut se scorifier complètement par vingt-cinq ou trente parties de litharge. Il se dégage du gaz sulfureux; on obtient du plomb métallique, et il se forme du plombate de protoxide d'étain en une scorie vitreuse, transparente et d'un rouge hyacinthe. Avec de moindres quantités de litharge, on a des sulfures doubles et des oxisulfures.

Le sulfure de zinc, la blende, prend vingt-cinq parties de litharge, pour se scorifier. Les produits sont : plomb, gaz sulfureux, plombate de zinc en scorie vitreuse, olivâtre et translucide. On obtient déjà du plomb avec cinq parties de litharge, d'où il semble que les oxisulfures produits par le zinc sont peu permanens.

Le sulfure d'antimoine est complètement scorifié par quinze parties de litharge. Il se forme du plomb, du gaz sulfureux et une scorie qui contient du protoxide d'antimoine et de la litharge. Avec de moindres quantités de litharge, on obtient toujours du plomb métallique et des oxisulfures.

Le sulfure de molybdène exige au moins quarante fois son poids de litharge pour se scorifier. Il se forme du plomb, du gaz sulfureux et du molybdate de plomb en une scorie qui ressemble à la litharge elle-même. Avec de moindres quantités de litharge, on obtient un oxisulfure brun ou rouge, opaque et vitreux.

Le proto-sulfure de cuivre se scorifie complètement avec vingt-cinq fois son poids de litharge. Les produits sont du plomb pur, du gaz sulfureux et un composé de protoxides de cuivre et de plomb en une scorie d'un rouge plus ou moins vif, vitreuse et translucide. Avec de moindres quantités de litharge, on a la même scorie et des sulfures doubles; mais le sulfure de cuivre ne passe jamais dans la scorie.

Le cuivre pyriteux se scorifie par trente parties de litharge. On obtient du gaz sulfureux, du plomb et une

scorie formée de protoxides de fer, de cuivre et de plomb. Elle est vitreuse, translucide et d'une couleur brun rouge foncé. Avec de moindres quantités, les effets correspondent à ceux que produiraient le sulfure de fer et celui de cuivre pris isolément.

Le sulfure de plomb agit tout autrement sur la litharge. M. Gueniveau a fait voir depuis long-temps qu'il se produit du plomb et du gaz sulfureux dans les mélanges calculés pour employer tout l'oxigène et tout le soufre. Cet effet n'a lieu néanmoins qu'autant que l'acide sulfureux ne rencontre aucun corps qui puisse le décomposer; car si le mélange contient du charbon, on obtient un sous-sulfure de plomb et non du plomb pur. Ce fait pouvait être prévu. Mais il n'en est pas de même du suivant observé par M. Berthier: c'est que les oxisulfures de plomb quoique très-chargés de protoxide n'exercent aucune action sur le sulfure de plomb ou même le dissolvent, et celui-ci constitue alors avec la litharge un véritable oxisulfure.

Le cinabre exige environ quinze fois son poids de litharge pour une parfaite scorification. On obtient du plomb pur, du mercure et du gaz sulfureux qui se dégagent et une scorie composée de protoxide de plomb pur. Avec de moindres quantités de litharge, il se produit des oxisulfures et du plomb, mais pas de sulfures doubles.

Le sulfure d'argent doit être scorifié avec vingt parties environ de litharge. Il se produit du gaz sulfureux et un alliage de plomb et d'argent. La scorie consiste en litharge pure. Avec de moindres quantités de litharge, on obtient un sulfure double d'argent et de plomb et une scorie tenant du sulfure d'argent à l'état d'oxisulfure.

Au moyen des résultats qui précèdent, il est toujours facile d'essayer pour or ou pour argent les divers sulfures mentionnés, et parmi lesquels il s'en trouve plusieurs qui sont ordinairement mêlés de métaux précieux. Il faut les scorifier avec la quantité de litharge indiquée; l'argent ou

l'or s'unissent au plomb, et l'alliage coupellé en fait connaître la teneur. Pour que cette opération d'essai réussisse, il est indispensable, au moins à l'égard de l'argent, que tous les sulfures soient détruits; car tant qu'il reste des sulfures dans la scorie, celle-ci contient du sulfure d'argent en proportion notable.

Peroxide ou oxide puce de plomb.

2203. L'oxide puce de plomb ressemble au peroxide de manganèse et aux peroxides de cobalt ou de nickel. Il ne se combine ni aux acides, ni aux bases, et tend toujours à se transformer en protoxide, en perdant de l'oxigène.

Le peroxide de plomb est de couleur puce; il est pulvérulent, très-facile à décomposer par la chaleur, qui le transforme en protoxide. Il est ramené à cet état, ou même à celui de plomb métallique, par une foule de corps avides d'oxigène, et souvent même il détone avec eux. Il ne se combine pas avec les acides. Les acides forts ne l'attaquent pas à froid. Bouillants, ils le décomposent avec dégagement d'oxigène et il se forme des sels de protoxide. L'acide hydrochlorique, même à froid, l'attaque facilement; il se dégage du chlore et il se forme un protochlorure.

Il s'obtient en traitant le minium par l'acide nitrique concentré et faisant digérer à froid. Il se forme du protonitrate et le peroxide de plomb se sépare. Il suffit de jeter sur un filtre et de laver. L'acide nitrique employé doit être exempt d'acide hydrochlorique et surtout d'acide sulfurique. On peut l'obtenir aussi par un courant de chlore qu'on fait passer dans de l'eau, tenant en suspension du protoxide ou du carbonate de plomb. Il se forme du protochlorure de plomb et du peroxide qui se dépose. Mais ce procédé réussit mal.

Le peroxide de plomb donne naissance à quelques réactions particulières et remarquables. L'ammoniaque le décompose vivement et donne naissance à de l'eau et à du

nitrate de plomb. L'acide sulfureux le convertit sur-le-champ en sulfate de plomb. Il y a même ignition au moment de la réaction. De là, une application fort utile du peroxide de plomb dans l'analyse des gaz, quand il s'agit, par exemple, de séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique. Un mélange de ces deux gaz, étant mis en contact avec du peroxide de plomb, l'acide sulfureux se condense et l'acide carbonique reste.

Le peroxide de plomb, mêlé avec le sixième de son poids de soufre, donne une poudre qui, bien sèche et triturée fortement, s'enflamme sans détonation. Il se dégage du gaz sulfureux et il reste du sulfure de plomb pour résidu.

Le peroxide de plomb contient :

1 at. plomb	1394,5	86,62
2 at. oxigène	200,0	13,38
	1594,5	100,00

Minium.

2204. Le minium est probablement un composé de peroxide et de protoxide de plomb. Il est possible même qu'il existe plusieurs combinaisons distinctes de ce genre, mais elles se confondent par leur apparence. Le minium est d'un rouge éclatant. La chaleur le décompose, comme l'oxide puce, en protoxide et en oxigène. Les acides le transforment souvent à froid en sels de protoxide et en oxide puce. Cependant, Berzélius admet que le minium peut se dissoudre sans altération dans l'acide acétique et que sa décomposition ne s'effectue qu'au bout de quelque temps. L'acide hydrochlorique le transforme en chlorure ; il se dégage du chlore. Les acides concentrés et bouillans le convertissent en sels de protoxide ; on obtient de l'oxigène. Il est ramené à l'état de protoxide par beaucoup de corps. L'hydrogène, par exemple, le convertit en massicot à la

chaleur d'une lampe à alcool ; en prolongeant l'expérience, on obtient du plomb métallique. Il attaque l'argent par voie sèche, et l'oxide en passant lui-même à l'état de protoxide.

La composition du minium a été l'objet d'une controverse qui laisse a décider, s'il existe réellement plusieurs espèces de minium.

Il renferme d'après Berzélius une fois et demie autant d'oxigène que le protoxide et peut être considéré comme composé d'un atome de peroxide et d'un atome de protoxide.

2 at. plomb	2589,2	89.62	1 at. protox.	1394,6	48,2
3 at. oxigène	300,0	10,38	1 at. perox.	1494,6	51,8
	2889,2	100,00		2889,2	100,0

2205. M. Labillardière a rencontré du minium cristallisé dans un four a minium en démollition. Il était cristallisé en paillettes d'une belle couleur rouge-orangée. Ce minium, traité par l'acide nitrique, a fourni le quart de son poids d'oxide pur, ce qui représente 3 atomes de protoxide pour 1 atome de peroxide. En essayant du minium pris dans le commerce, M. Longchamp a obtenu de moindres quantités d'oxide puce, et, à vrai dire, ces quantités peuvent varier à l'infini, à cause du massicot qui se rencontre en proportion considérable et très-variable dans tous les miniums.

Pour se procurer du minium parfaitement pur, il est indispensable de faire digérer à plusieurs reprises le minium brut avec de l'acétate neutre de plomb qui s'empare du massicot. Quand on veut avoir du minium parfaitement pur, il faut même aller plus loin et le préparer avec un massicot bien pur lui-même. Ces conditions se rencontrent dans l'espèce de minium connue sous le nom de *mine orange* et qui se prépare avec de la céruse. La mine

orange, lavée par l'acétate neutre de plomb, fournit le minium pur. Les miniums qu'on voudrait analyser pour éclaircir les doutes qui restent sur la nature théorique de ces composés auraient tous besoin d'une purification de cette espèce.

Le minium s'obtient en chauffant le protoxide pris à l'état de massicot très-divisé, avec le contact de l'air, à une température d'environ 300°. Plus haut, il se décomposerait au lieu de se former. On commence par faire le massicot en grand, puis on le grille dans le four à réverbère.

Mais comme il importe d'avoir du massicot très-divisé, et que sa pureté varie d'ailleurs pendant le cours de l'opération, on oxide d'abord le plomb autant que possible, puis on broie la masse oxidée dans l'eau et on décante. L'eau entraîne le premier massicot et elle laisse un mélange de plomb et de massicot aggloméré; c'est ce mélange qu'on désigne sous le nom de *son*. On le calcine de nouveau, on le lave encore, et cette opération, répétée cinq fois, fournit cinq qualités de massicot et par suite cinq qualités de minium.

Le premier minium renferme tous les métaux plus oxidables que le plomb, et par suite une assez grande quantité de cuivre dont ils ont déterminé l'oxidation. Ce minium contient moins d'argent que le plomb employé.

Les miniums intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers, très-peu de cuivre, mais de plus en plus d'argent.

Le dernier minium ne contient pas de métal plus oxidable que le plomb, mais le cuivre y reparaît en quantité plus considérable et l'argent s'y trouve porté au maximum.

Les miniums intermédiaires sont donc ceux qu'il faut préférer pour la fabrication du cristal. Aussi, le procédé qu'on vient de résumer est-il mis en usage dans la belle cristallerie de Baccarat. Dans les fabriques ordinaires de

minium, on ne sépare pas les divers produits et l'on doit obtenir de moins bons résultats. On n'a pas fait encore les séries d'analyses qui seraient nécessaires pour éclaircir la fabrication du minium. Il existe seulement quelques essais de M. Fournet, qui se rapportent aux variations de l'argent. En voici les résultats; ils expriment les quantités d'argent obtenues, en coupellant chaque matière.

	Plomb.	1er mini.	2e id.	3e id.	4e id.	5e id.
Plomb de Vedrin.	trace.	trace.	»	»	0,0001	»
Plomb anglais d'Artington	0,0001	trace.	»	»	»	0,0050
Plomb d'Allemagne à l'aucre . . .	0,0006	0,0001	0,0006	»	»	»
Plomb d'Espagne.	0,0006	trace.	0,0001	0.0006	0,0011	0,0021
Plomb anglais, Lead company. . .	0,0017	0,0004	0,0005	»	»	»
Plomb d'Allemagne à l'M	0,0030	0,0030	»	0.0125	»	»

M. Fournet a très-bien établi du reste, que l'argent s'y trouve à l'état d'oxide.

On emploie le minium comme couleur. On s'en sert aussi, comme on l'a vu, pour la fabrication du cristal, et dans cette opération, il passe à l'état de protoxide.

Le minium du commerce peut être falsifié par du colcothar ou de la brique pilée; on s'en aperçoit facilement, car en chauffant au rouge, le minium devient jaune, et s'il est pur la matière doit être d'une couleur jaune homogène. La brique ou le colcothar conservent au contraire leur couleur primitive. On l'analyse par l'acide hydrochlorique concentré; le plomb et le fer se dissolvent, et la brique reste. On évapore la dissolution à siccité et on reprend par l'alcool, qui ne dissout que le chlorure de fer.

Chlorure de plomb.

2206. Le chlorure de plomb ou plomb corné des anciens chimistes est peu soluble dans l'eau; il est insoluble dans l'alcool. Les acides forts le décomposent. Il est très-fusible, et se prend en masse grise, transparente, flexible et capable de se couper au couteau. Il n'est volatil qu'à la

chaleur rouge. Les alcalis caustiques le font passer d'abord à l'état d'oxichlorure, le décomposent ensuite complètement et dissolvent même l'oxide de plomb formé, quand ils sont en excès. Les carbonates alcalins le décomposent. Le chlorure de plomb peut se former directement : l'action du chlore sur ce métal est néanmoins faible. Elle ne s'exerce bien qu'à chaud et se continue difficilement, à cause de la fusibilité et de la faible volatilité du chlorure formé. On prépare ordinairement ce chlorure par l'action de l'acide hydrochlorique sur le protoxide de plomb ou bien encore par l'action d'un chlorure soluble sur un sel de plomb. Il se précipite en poudre blanche cristalline. Pour l'obtenir bien cristallisé, il faut le dissoudre à chaud dans l'acide nitrique ou hydrochlorique et laisser refroidir lentement.

Le chlorure de plomb contient :

1 at. plomb	1394,5	74,6
2 at. chlore	442,6	25,4
	1837,1	100,0

2207. Il existe un oxichlorure de plomb connu sous le noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner* et *jaune de Kassler*. Il s'obtient en faisant réagir l'un sur l'autre, le chlorure et l'oxide ou le carbonate de plomb; la litharge et le sel ammoniac; ou bien, la litharge et le sel marin. Cet oxichlorure possède une belle couleur jaune d'or; il est très-fusible et devient tellement liquide qu'il passe au travers des meilleurs creusets, si l'on ne prend pas la précaution de les garnir à l'intérieur d'une bonne couche de talc. Par le refroidissement, il produit des cristaux d'un très-grand volume qui paraissent être des octaëdres. Sa composition et sa couleur varient; il faudrait, pour apprécier les procédés en usage pour le préparer, connaître la composition des variétés les plus belles.

On prépare un oxichlorure en fondant une partie de chlorure de plomb avec six ou huit parties de litharge ou de massicot, ou même de minium. Le produit obtenu est moins beau que celui qui se forme par les moyens suivans.

Pour l'obtenir au moyen du sel ammoniac, on prend une partie de ce sel et quatre au moins ou onze au plus de minium. On mêle les matières, on tasse le mélange dans un creuset; on chauffe peu à peu celui-ci et on tient enfin la matière en fusion pendant dix minutes. Au lieu du minium, on peut employer de la litharge ou de la céruse en modifiant les doses. Si le sel ammoniac s'emploie complètement, comme une partie de sel ammoniac pourrait en transformer deux d'oxide de plomb en chlorure, il serait facile de calculer la nature du composé. Il paraît que les limites sont un oxichlorure formé d'un atome de chlorure pour un atome d'oxide et un oxichlorure produit par un atome de chlorure pour huit ou neuf atomes d'oxide. En général, quand on augmente la proportion de sel ammoniac, le résidu contient davantage de chlorure et la couleur devient plus pâle. En prolongeant la fusion, la couleur se fonce.

Ce procédé n'est ni économique ni commode; celui qui suit est bien préférable. On fait une pâte avec une partie de sel marin, quatre parties d'eau et quatre ou sept parties de litharge. On agite continuellement, en ajoutant de l'eau à mesure que la masse s'épaissit. Elle devient blanche peu à peu, et en général au bout de vingt-quatre heures, on a de la soude en dissolution et un oxichlorure hydraté en poudre blanche. Celui-ci lavé et fondu donne le jaune minéral (1291).

Pour fondre cet oxichlorure, il faut le garantir du contact de tout corps combustible. On y parvient en plaçant les creusets dans une mouffle : quand la matière est fondue, on la coule dans un vase de fer.

Iodure de plomb.

2208. Cet iodure s'obtient facilement, par double décomposition, au moyen du nitrate de plomb et de l'iodure de potassium. Il se précipite en une poudre jaune très-éclatante. Quand on la recueille et qu'on la sèche, elle perd beaucoup de son éclat. Exposée à la lumière, elle se ternit encore plus et devient enfin d'un blanc sale. On peut toutefois, se procurer de l'iodure de plomb plus stable, en mettant à profit une observation de Boullay. L'iodure de plomb se dissout sensiblement dans l'eau bouillante et se précipite, par le refroidissement, en écailles cristallines, micacées de la plus belle couleur d'or. Ainsi préparé, cet iodure devient capable de résister à la dessication et à l'action de la lumière.

L'iodure de plomb est fusible; il contient

1 at. plomb	1294,6	45,06
2 at. iode	1578,3	54,94
	2872,9	100,00

L'iodure de plomb joue le rôle d'acide à l'égard des iodures alcalins. Boullay a étudié les combinaisons qui se forment avec l'iodure de potassium.

Quand on met une dissolution concentrée d'iodure de potassium, en contact avec un excès d'iodure de plomb, il se forme un iodure double qui se prend en masse soyeuse par l'évaporation. L'eau et l'alcool lui-même le décomposent et en précipitent l'iodure de plomb. La chaleur en dégage 3 ou 4 centièmes d'eau. Le résidu entre ensuite en fusion et donne un liquide rouge qui redevient jaune par le refroidissement. Ce composé renferme

2 at. iodure de plomb	73,6
1 at. iodure de potassium	26,4
	100,0

Boullay trouve qu'en faisant agir au contraire un excès d'iodure alcalin sur l'iodure de plomb, il se forme un composé de 2 atomes d'iodure alcalin pour 1 atome d'iodure de plomb; mais ce sujet réclame un nouvel examen.

La potasse caustique décompose l'iodure de plomb; il se forme des iodures doubles et du plombate de potasse.

Sulfure de plomb.

2209. Quand on chauffe le plomb avec un excès de soufre, ces deux corps entrent successivement en fusion et se combinent ensuite tout d'un coup avec une vive ignition. Il se forme du protosulfure de plomb. C'est encore le même sulfure qui prend naissance, quand on met une dissolution d'hydrogène sulfuré ou d'un mono-sulfure alcalin en contact avec une dissolution d'un sel de plomb ou avec du protoxide de plomb. Mais quand on fait agir un polysulfure alcalin sur un sel de plomb, il se produit un polysulfure de plomb de couleur puce, mais peu stable. Il existe donc plusieurs sulfures de plomb.

Le sulfure connu sous le nom de galène a la couleur du plomb; il est plus foncé, éclatant, et cristallise en cubes. Il est moins fusible que le plomb; il se décompose en partie par la chaleur: une portion se volatilise, et il reste du sous-sulfure de plomb. Mais ces résultats ne se constatent facilement qu'autant que le sulfure fortement chauffé est soumis en même temps à l'influence d'un courant de gaz. Il est facilement décomposé par le grillage; il se forme du sulfate de protoxide, du protoxide libre et il se dégage de l'acide sulfureux. Il se forme d'autant plus de sulfate de plomb que la température est plus basse. L'hydrogène lui enlève le soufre. La vapeur d'eau en décompose un peu à une température élevée, forme du gaz sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb. L'acide nitrique concentré transforme la galène en sulfate de

plomb. L'acide hydrochlorique faible ne l'attaque pas; concentré, il l'attaque un peu. L'eau régale la dissout. Elle est réduite par les carbonates alcalins, et il y a formation de sulfate et de sulfure alcalin en même temps que le plomb est réduit. Quand on y ajoute du charbon, il ne se forme pas d'acide sulfurique, on obtient toujours du plomb, un sulfure alcalin et il se dégage de l'acide carbonique. Il y a plusieurs oxides qui réduisent la galène. L'oxide de plomb est dans ce cas. Lorsqu'on chauffe la galène avec du plomb métallique, on obtient un sulfure bibasique analogue aux mattes. Ce sous-sulfure est demi-ductile. Comme il est plus léger que le plomb, la matière en fusion se sépare en deux couches, l'une inférieure de plomb presque pur, l'autre supérieure formée de sous-sulfure.

Le sulfure de plomb contient

1 at. plomb	1394,5	86,55
1 at. soufre	201,1	13,45
	1595,6	100,00

La galène se trouve souvent mêlée ou combinée avec d'autres sulfures, comme le sulfure d'argent, celui d'antimoine, celui de zinc, etc.

2209. Pour analyser la galène, on la traite par l'acide nitrique affaibli, à une chaleur modérée, pour empêcher la formation du sulfate; le soufre se sépare en nature, on lave et on dessèche le résidu. On fait brûler ce soufre, et il reste un peu de sulfate de plomb. On précipite le plomb dissous dans l'acide nitrique au moyen de l'acide sulfurique ou d'un sulfate.

Si la galène renferme de la blende, l'analyse n'est guère plus compliquée. La présence de la pyrite de fer ne la complique pas non plus; car le fer et le zinc se trouvent avec le plomb dans la dissolution nitrique. On sépare le plomb par l'acide sulfurique et ensuite le

fer et le zinc par des moyens analogues à ceux qu'on emploie pour séparer le fer et le nickel. La formation de deux acétates et la décomposition de l'acétate de peroxide de fer convient très-bien ici.

C'est par des procédés analogues que l'on peut analyser les schlichs bruts ou grillés.

Le schlich est du minérai de plomb purifié par le bocardage et le lavage; c'est donc une poudre contenant beaucoup de sulfure de plomb, mais renfermant aussi d'autres substances d'une densité analogue, telles que le sulfure de fer, celui de zinc, la pyrite cuivreuse, le sulfate de plomb, le sulfate de baryte et le carbonate de plomb. Certains schlichs, plus particulièrement connus sous le nom d'*alquifoux* et qui sont préparés pour vernir les poteries communes, renferment encore d'autres substances, et en particulier un peu de quartz, d'argile et de carbonate de chaux. Il suffit pour faire comprendre la marche de l'analyse de dire ici que l'on traite par l'acide acétique qui dissout les carbonates; qu'on fait bouillir ensuite avec de l'acide nitrique faible qui décompose les sulfures et qui dissout leurs métaux; qu'enfin le résidu calciné pour brûler le soufre renferme les matières siliceuses et les sulfates de barite et de plomb. L'analyse du résidu se fait au moyen du carbonate de soude.

Le schlich grillé est un mélange de sulfate de plomb, d'oxide de plomb et d'un peu de galène : le schlich bien grillé renferme 80 pour 100 de sulfate. Pour l'analyser, on le traite par l'acide acétique qui dissout l'oxide de plomb libre. On décompose le sulfate par un carbonate alcalin, qui le convertit en sulfate alcalin et en carbonate de plomb. On lave, puis on dissout le carbonate de plomb par l'acide nitrique à froid, et la galène reste.

2210. On essaie souvent la galène pour argent. Cet essai peut se faire de trois manières : 1° En scorifiant la galène avec de la litharge et coupellant ensuite le plomb obtenu;

ce procédé est fort bon. 2° En décomposant la galène pour en extraire le plomb et coupellant celui-ci ; ce procédé n'est exact, on le conçoit, qu'autant qu'on a extrait tout le plomb. 3° En coupellant directement la galène. Ce dernier procédé est dû à M. Berthier, et c'est le plus simple des trois.

La galène ne peut être coupellée directement qu'autant qu'elle est pure ou qu'elle renferme au plus deux ou trois centièmes de matières étrangères. Pour prévenir toute perte par décrépitation, il faut la porphiriser avec soin. On prend une partie de galène et deux parties de plomb pauvre. Ce dernier doit être en partie au moins, en feuilles minces, afin qu'on puisse envelopper la galène dans une feuille de plomb qu'on roule ensuite en pelote. Quand la coupelle est chaude, on y porte cette pelotte et on ferme la moufle. La masse s'affaisse, il se forme un sous-sulfure qui vient surnager l'excès de plomb. On donne de l'air avec précaution, le sous-sulfure se transforme en sulfate de plomb et en plomb ; il fume beaucoup. Quand la fumée devient très-rare, on élève fortement la température, la litharge entraîne le sulfate dans la coupelle, et dès que celui-ci est absorbé, la coupellation se termine comme à l'ordinaire. Il paraît que ce procédé donne toujours une perte en argent égale au vingtième du poids du bouton obtenu.

Séléniure de plomb.

2211. Le séléniure de plomb ressemble à la galène, mais il est moins éclatant. Il est fusible et volatil à une température très-élevée ; par le grillage il s'en dégage du sélénium, et il reste du séléniate de plomb ; l'acide nitrique l'attaque difficilement. L'eau régale le dissout. Il est décomposé par les carbonates alcalins comme le sulfure. Il y a un sous-séléniure que l'on obtient en fondant par-

ties égales de séléniure et de plomb. Ce sous-séléniure est demi-ductile. Le séléniure de plomb n'est pas décomposé par l'oxide de plomb.

On a rencontré le séléniure de plomb dans les mines du Harz. Il se trouve aussi, mais en faible quantité, dans la galène cubique conchoïde des mines de cuivre d'Atwidaberg et de Fahlun. Le séléniure de plomb découvert au Harz se divise en plusieurs espèces; le séléniure simple; le séléniure de plomb et d'argent; le séléniure de plomb et de cobalt; le séléniure de plomb et de cuivre, et enfin le séléniure de mercure et de plomb.

Voici l'analyse de ces divers composés :

	Séléniure de plomb.	Id. de plomb et de cobalt.	Id. de plomb. et de cuivre.	Id. de plomb et de cuivre.	Id. de plomb et de merc.
Sélénium	27,6	31,4	30,0	34,3	25,0
Plomb	72,4	63,9	59,7	47,4	55,8
Cobalt	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0
Cuivre	0,0	0,0	7,9	15,4	0,0
Argent	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0
Mercure	0,0	0,0	0,0	0,0	16,9
Fer	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0
	100,0	99,0	97,9	98,4	97,7

Phosphure de plomb.

2212. Le phosphore et le plomb se combinent directement, et forment un phosphure que l'on obtient encore par la calcination du phosphate de plomb avec du charbon. Il est gris bleuâtre, décomposable par une chaleur peu élevée. En réduisant le phosphate par le charbon, on n'obtient souvent que du plomb, parce qu'il faut une assez forte chaleur et que le phosphure se décompose.

Le phosphure de plomb frappé à coup de marteau, lance des étincelles de phosphore qui prennent feu, et même quand cet effet ne se manifeste pas, il devient toujours

lumineux dans l'obscurité et il exhale une odeur phosphoreuse très-intense.

Arséniure de plomb.

2213. L'arséniure de plomb est gris, cristallisable et cassant; il n'est pas décomposé totalement par la chaleur. Le plomb retient environ le sixième de son poids d'arsenic, c'est-à-dire qu'il constitue, comme cela se présente avec beaucoup de métaux, un arséniure bi-basique formé de

2 at. plomb	2789,0	85,5
1 at. arsenic	470,0	14,5
	3259,0	100,0

On obtient cet arséniure dans un état parfaitement défini, en chauffant le plomb avec un excès d'arsenic ou bien même avec un excès d'acide arsénieux. Dans ce dernier cas, il se forme un arséniate de plomb et un arséniure bi-basique.

L'arsenic, uni au plomb à la dose de quelques millièmes, constitue un produit commercial important. C'est, en effet, la matière qu'on emploie pour la fabrication de la dragée de plomb pour la chasse. Il suffit d'une aussi petite quantité d'arsenic dans le plomb pour lui communiquer la propriété de se granuler, quand on le fait passer au travers d'un crible et qu'on le fait tomber de très-haut dans une cuve remplie d'eau. Cette industrie s'exerce particulièrement dans les puits de mine ou bien dans des tours très-élevées. Nous reviendrons sur cette industrie à l'occasion de l'exploitation métallurgique du plomb.

Alliages de plomb.

2214. Le plomb forme assez facilement des alliages avec beaucoup de métaux, mais il n'en est qu'un petit nombre

qui soient utiles dans les arts. Les alliages de plomb et d'étain, de plomb et d'antimoine, de plomb et de cuivre, de plomb et d'argent ou d'or sont les principaux.

Le plomb peut s'allier directement au potassium et au sodium. Ces alliages décomposent l'eau, et le plomb pur est mis en liberté. On peut former de semblables alliages, très-pauvres, il est vrai, en potassium ou sodium, en chauffant le plomb avec les alcalis et du charbon, comme on le fait pour l'antimoine.

Le plomb s'unit difficilement au fer. Néanmoins le plomb peut se combiner avec de petites quantités de fer, et le fer à son tour forme des alliages qui renferment de faibles proportions de plomb. De telle sorte, que si l'on chauffe fortement un mélange de plomb et de fer, on obtient deux alliages distincts. L'inférieur est un alliage très-plombeux; l'alliage supérieur contient beaucoup de fer.

Les alliages de plomb et d'étain sont nombreux et remarquables par leurs propriétés physiques ou chimiques et par leurs usages. Ils sont moins brillans que l'étain, mais plus durs et plus fusibles. On les emploie bien plus souvent que l'étain pur pour faire les ustensiles dits d'étain. C'est un alliage de parties égales de plomb et d'étain qui sert à faire les soudures des tuyaux de plomb ou de cuivre. On le connaît sous le nom de *soudure des plombiers*. Ces alliages étant plus oxidables que chacun des deux métaux en particulier, on met à profit cette propriété pour la fabrication de la potée d'étain employée dans les faïenceries.

On peut ramener à trois classes les divers objets fabriqués en étain ou en alliage de plomb et d'étain. 1° L'étain pur qu'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine. 2° L'alliage de 8 plomb et 92 étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle et les objets analogues. 3° L'alliage de 20 plomb et 80 étain,

qui est réservé à la fabrication des cuillers, flambeaux, écritoires, sabliers.

M. Kupfer a soumis les alliages de plomb et d'étain à des expériences fort soigneuses pour déterminer le rapport de leur densité avec celle des métaux qui les constituent. Il a trouvé qu'en général, il y a dilatation. Cependant, l'alliage formé de 2 volumes d'étain pour 1 volume de plomb, n'éprouve ni contraction ni dilatation (1). Voici les résultats numériques.

	Densité calculée.	Densité observée.	Différence.
plomb	»	11,330	»
étain	»	7,291	»
6 at. étain 1 at. plomb	7,933	7,921	0,012
5 at. étain 1 at. plomb	8,037	8,028	0,009
4 at. étain 1 at. plomb	8,183	8,173	0,010
3 at. étain 1 at. plomb	8,398	8,391	0,007
2 1/4 at. étain 1 at. plomb	8,367	8,367	0,000
2 at. étain 1 at. plomb	8,752	8,745	0,007
1 at. étain 1 at. plomb	9,436	9,426	0,010
1 at. étain 2 at. plomb	10,094	10,078	0,016
1 at. étain 3 at. plomb	10,412	10,387	0,025
1 at. étain 4 at. plomb	10,600	10,555	0,045

(1) Comme la loi que M. Kupfer veut établir a une très-grande importance, il pardonnera les observations que l'examen attentif de ses résultats me suggère.

L'ensemble de ses observations me porterait à croire qu'avec 2 at. 1/2 d'étain pour 1 at. de plomb, il y a contraction; avec 2 at. 1/4 et 2 3/4, rien; et avec tous les autres, dilatation.

Pour m'expliquer plus clairement, il me paraît que M. Kupfer, préoccupé de la pensée que lui ont suggérée ses premiers essais, n'a point assez multiplié les épreuves autour des points qui lui offraient les particularités qu'il a mis en évidence. Avant d'admettre qu'un certain rapport en volume, détermine une circonstance aussi remarquable, il faudrait s'être assuré que les compo-

L'antimoine et le plomb se combinent en toutes proportions; l'alliage est plus dur que le plomb, mais moins ductile. On fait le plus important de ces alliages en mettant quatre parties de plomb pour une d'antimoine, quand il s'agit de composer les caractères d'imprimerie. Cet alliage, fondu au contact de l'air, s'oxide. L'antimoine s'oxide avant le plomb ou plutôt les écumes renferment relativement au plomb bien plus d'antimoine qu'il n'y en a dans l'alliage. A la température ordinaire, cet alliage s'oxide un peu et perd son éclat. Les acides peu oxidans agissent faiblement sur lui, mais il est attaquable par l'acide nitrique, et il se forme de l'antimonite de plomb.

L'alliage des caractères d'imprimerie mériterait l'attention des chimistes, car ce n'est pas chose facile que de l'obtenir doué de toutes les qualités que l'imprimeur y recherche. Trop mou, il se déforme; trop dur, il mache le papier. Il faut en outre que cet alliage soit très-fusible, qu'il puisse se mouler avec précision, et qu'enfin on n'ait aucune difficulté pour réparer avec promptitude les ébarbures des lettres sortant du moule. Malheureusement, il en est de cet alliage, comme de tout ce qui concerne l'art de l'imprimerie, dont les procédés n'ont jamais été examinés avec l'attention que leur importance réclame. Aussi, trouve-t-on dans le commerce de la librairie des éditions

sés atomiques placés dans le voisinage ne présentent rien qui puisse expliquer cet accident.

Il est probable que les alliages, véritables combinaisons chimiques, ont un point de saturation, et que celui-ci correspond précisément au terme où la plus grande contraction se manifeste. Dès lors, ce terme doit lui-même répondre à une combinaison atomique.

Du reste, M. Kupfer, qui a si bien appliqué le calcul des probabilités à l'examen des phénomènes les plus délicats de la science, peut mieux que personne apprécier la valeur de mes observations.

qui pèchent à la fois par la pureté du caractère, par la qualité des encres et par la nature du papier.

Sels de plomb.

2215. Bien que le plomb puisse former trois oxides distincts, il est certain que le protoxide est le seul qui joue le rôle de base salifiable. C'est une base très-énergique, capable non-seulement de produire des sels parfaitement neutres, mais aussi d'en former quelques-uns qui sont avec excès de base et qui néanmoins sont solubles dans l'eau et réagissent en conséquence comme des alcalis.

Tous les sels de plomb formés par un acide incolore, sont incolores quand ils sont neutres. Avec les mêmes acides, les sels basiques présentent une teinte plus ou moins jaunâtre. Ceux qui sont neutres et solubles sont tout-à-fait sans action sur les papiers réactifs. Il y des sels basiques qui ont la réaction alcaline.

Les sels de plomb sont très-vénéneux. A forte dose, ils peuvent causer la mort. En très-petite quantité, ils déterminent les coliques connues sous le nom de *coliques de plomb*. Leur saveur est sucrée et astringente.

Rien de plus facile à caractériser que les sels solubles de plomb. Le zinc en précipite du plomb métallique. En général, l'addition d'une certaine quantité d'acide acétique au liquide, facilite la réaction. L'hydrogène sulfuré et les monosulfures alcalins en précipitent du protosulfure de plomb d'un brun noir. L'acide sulfurique et les sulfates solubles en précipitent du sulfate de plomb qui est parfaitement blanc et qui se distingue aisément du sulfate de barite par l'action que les sulfures alcalins exercent sur lui. A ces caractères, on peut ajouter les suivans.

Les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent un hydrate ou un carbonate blanc. Les chlorures en précipitent du chlorure de plomb blanc, cristallin, en aiguilles; mais il faut que la dissolution de plomb ne soit pas trop

étendue. Les phosphates, les arséniates, le cyanure jaune de potassium et de fer les précipitent en blanc. Le chrômate de potasse y forme un précipité jaune clair ou orangé. Le précipité est du chrômate de plomb qui est jaune quand les deux sels sont neutres, et qui est plus ou moins orangé quand l'un d'eux ou tous les deux sont avec excès de base. Le fer, le zinc et l'étain précipitent le plomb métallique de ses dissolutions.

Quand les sels de plomb sont insolubles, on les fait bouillir avec du carbonate de soude, on recueille le dépôt qui n'est au bout de quelque temps d'ébullition que du carbonate de plomb, on le dissout dans l'acide acétique ou dans l'acide nitrique, et on essaye par les moyens précédens le sel soluble que l'on obtient ainsi.

Sulfate de plomb.

2216. Le sulfate de plomb est blanc, grenu, anhydre, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les acides forts. Il est précipité par une addition d'eau de ces dissolutions acides. L'acide hydrochlorique concentré le décompose et produit du chlorure; mais, si on étend d'eau, le sulfate se régénère. Il est infusible, presque indécomposable par la chaleur, si tant est que l'on soit parvenu à le décomposer sans l'intervention d'aucun corps; car, lorsqu'on le chauffe dans des creusets de terre, il se décompose sous l'influence de la silice. Les alcalis fixes le transforment en sous-sulfate, et peuvent même opérer son entière décomposition. Les carbonates alcalins le décomposent facilement. Les corps combustibles, tels que le charbon ou l'hydrogène, le réduisent en sous-sulfure, ou en oxide, ou en plomb, suivant les proportions employées. Le fer le décompose. Le sulfure et le sulfate de plomb réagissent l'un sur l'autre; avec des proportions convenables, on obtient du plomb métallique. Ce sulfate renferme

1 at. protoxide de plomb	1394,5	73,56
1 at. acide sulfurique	501,1	26,44
	1895,6	100,00

Le sulfate de plomb se rencontre dans la nature, mais c'est un minéral assez rare. Il se trouve cristallisé en octaèdres; il est quelquefois aussi à l'état compacte; il est identique avec le sulfate de plomb des laboratoires, et il est anhydre comme lui. Le sulfate de plomb natif se rencontre presque toujours avec le sulfure de plomb et paraît dû à une altération de ce dernier par l'action de l'air.

Si le sulfate de plomb se rencontrait en dépôts exploitables, on le traiterait aisément par les mêmes procédés que le sulfure de plomb.

Le sulfate de plomb est un produit qui se forme accidentellement en grande quantité dans les manufactures de toiles peintes. On l'obtient dans la préparation de l'acétate d'alumine qui se prépare par la réaction de l'alun et de l'acétate de plomb. Ce sulfate de plomb est très-pur; longtemps, il a été considéré comme une matière sans valeur, mais les essais faits par M. Berthier prouvent qu'on peut en tirer un bon parti.

M. Payen avait cherché d'abord à l'utiliser dans sa fabrique de sel ammoniac. En le substituant au plâtre qu'on y emploie ordinairement, et le soumettant à l'action du carbonate d'ammoniaque, il obtenait du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de plomb. Mais il éprouva quelque difficulté pour utiliser ce dernier produit. Le mieux serait sans doute de le convertir en minium.

M. Berthier a montré que le sulfate de plomb pouvait fournir d'utiles produits par des réactions simples et sûres.

En effet, quand on le mêle avec un atôme de charbon, il est converti à la chaleur blanche, en gaz carbonique, gaz sulfureux et protoxide de plomb. 100 parties de sulfate de plomb exigeraient 2 parties de charbon pour pro-

duire cet effet, d'après le calcul, mais une expérience en petit porterait à 3 parties la dose de charbon nécessaire. Il est probable qu'en grand, il faudrait se rapprocher davantage du résultat calculé.

Avec deux atômes de charbon pour un de sulfate, on obtiendrait du gaz carbonique, du gaz sulfureux et du plomb. Le calcul indique donc ici 4 parties de charbon pour 100 parties de sulfate. L'expérience avec 6 parties de charbon a fourni un plomb un peu aigre, mais en le refondant avec 2 ou 3 centièmes de fer, il est devenu très-doux.

Enfin, quand on porte la dose de charbon à 8 ou 9 pour 100, on obtient du gaz carbonique, du gaz sulfureux et du sous-sulfure de plomb, si l'on a soin de ne pas dépasser la chaleur rouge. A la chaleur blanche, le sous-sulfure se transforme lui-même en plomb et en un sulfure volatil.

On pourrait, sans aucun doute, extraire le plomb du sulfate de plomb avec avantage, mais il est difficile de croire que ce soit là le meilleur parti à tirer d'un produit aussi pur. M. Berthier l'a soumis à quelques essais pour la fabrication du cristal, et tout porte à croire que c'est l'application la plus convenable qu'on puisse en faire.

Il semble que les fabricans de cristal éprouveraient peu de difficulté, en suivant la marche suivante. On fritterait un mélange de 100 sulfate de plomb, 2 charbon et 133 sable pulvérisé. On obtiendrait ainsi un silicate de plomb formé de 133 silice et 74 oxide de plomb. Cette fritte pulvérisée et mélangée avec 17 de sable, 26 de minium et 50 de carbonate de potasse, fournirait du cristal très-limpide et d'une facile fusion. J'ai très-bien réussi dans des essais en petit. Peut-être en grand, faudrait-il faire entrer d'abord le plomb contenu dans la fritte pour un tiers ou pour moitié au plus dans la composition du cristal, au lieu de le mettre pour deux tiers comme je le suppose ici. Si la fritte

obtenue était grisâtre, ce serait l'indice de la réduction d'un peu d'oxide de plomb; on pourrait ajouter alors du nitrate de plomb ou du nitrate de potasse à la composition.

Nitrate de plomb.

2217. Le nitrate de plomb s'obtient en dissolvant le carbonate de plomb pur dans l'acide nitrique. Quand on a de la céruse de Clichy à sa disposition, elle donne le moyen de se procurer du nitrate de plomb d'une pureté parfaite. A son défaut, on se contente de dissoudre de la litharge ou même du plomb dans l'acide nitrique. Il vaudrait mieux traiter du minium de la même manière, après l'avoir calciné pour le ramener à l'état de protoxide; le nitrate obtenu serait plus pur. On obtient, en se servant de plomb ou de litharge, un nitrate qui renferme ordinairement des quantités notables de nitrate de fer ou de nitrate de cuivre.

Le nitrate de plomb cristallise en octaèdres. Il est blanc ou jaunâtre, quelquefois d'une transparence parfaite et quelquefois aussi perlé et opaque. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Il est soluble dans sept parties d'eau froide. Il exige bien moins d'eau bouillante. Il cristallise facilement, et ses cristaux sont anhydres. Il est facilement décomposé par la chaleur. Chauffé en vase clos, il s'en dégage de l'oxigène et de l'acide nitreux anhydre.

Le nitrate de plomb a beaucoup de tendance à former un nitrate bi-basique, insoluble à froid, mais soluble dans l'eau bouillante. C'est à la présence de ce sel qu'est souvent due la teinte jaune que présentent les cristaux de nitrate de plomb ordinaire. Il suffit, en effet, pour en déterminer la formation, de mettre le nitrate de plomb en contact avec de l'oxide de plomb. On peut aussi lui donner naissance, en traitant une dissolution de nitrate de plomb par l'ammoniaque; le nitrate bi-basique se dépose. Il ne faut donc pas confondre la couleur que donnerait le ni-

trate bi-basique avec celle qui résulterait de la présence du nitrate de fer dans ce sel.

Le nitrate de plomb a été mis en usage dans ces derniers temps par M. Faraday, pour la fabrication de verres pesans destinés aux opticiens. Il le préparait au moyen de la litharge. Il lavait d'abord celle-ci, afin de la débarrasser de quelques impuretés plus légères que l'oxide de plomb et par conséquent faciles à entraîner. C'est surtout de l'oxide de fer et des matières charbonneuses que l'on enlève de cette manière. On dissout ensuite la litharge dans de l'acide nitrique affaibli et bouillant, en ayant soin de conserver un excès d'acide dans la liqueur. Par le refroidissement, elle fournit des cristaux de nitrate de plomb. L'emploi de la litharge présente plusieurs difficultés que l'on éviterait en se servant de céruse de Clichy. Celle-ci ne renferme ni fer, ni cuivre, ni silice que la litharge présente au contraire habituellement.

Le nitrate de plomb a été mis en usage par M. Berthier pour l'analyse des minéraux qui renferment une base alcaline à l'état de silicate. Quand ce silicate n'est pas susceptible d'être décomposé par les acides, il suffit de le fondre avec du nitrate de plomb, pour le transformer en un silicate avec excès de base qui devient alors susceptible d'être attaqué par l'acide nitrique.

Le nitrate de plomb est formé de

1 at. protoxide de plomb	1394,5	67,3
1 at. acide nitrique	677,2	32,7
	2071,7	100,0

Phosphate de plomb.

2218. Le phosphate de plomb est insoluble dans l'eau et moins soluble dans les acides que beaucoup d'autres phosphates métalliques. Il se dissout néanmoins dans l'acide nitrique. Il est précipité de cette dissolution par les alcalis. De

même, il se dissout dans les alcalis caustiques et il en est précipité par les acides. Il est décomposé par l'acide sulfurique bouillant. Le phosphate neutre s'obtient en précipitant du chlorure de plomb par le phosphate d'ammoniaque. Le phosphate neutre se fond assez facilement au chalumeau, et cristallise, par le refroidissement, en polyèdres bien déterminés. Chauffé avec du charbon, il se réduit complètement, et donne du phosphore, mais cette réduction n'a lieu qu'à une température très-élevée. Le plomb est mis en liberté; l'oxide de carbone et le phosphore se dégagent.

Le phosphate neutre de plomb contient

2 at. protoxide de plomb	2789,0	75,76
1 at. acide phosphorique	892,3	24,24
	3681,3	100,00

Lorsqu'on verse un phosphate acide dans un sel de plomb, il se précipite un phosphate de plomb légèrement acide.

Quand on met en contact l'acétate de plomb dissous avec un phosphate alcalin, il se précipite un phosphate basique. On a souvent recours à ce moyen de précipitation pour doser l'acide phosphorique contenu dans un liquide. Le phosphate ainsi obtenu est un phosphate sesquibasique contenant

3 at. protoxide de plomb	4183,5	82,4
1 at. acide phosphorique	892,3	17,6
	5075,8	100,0

M. Karsten admet toutefois, d'après ses expériences, que le phosphate ainsi obtenu contient 19,4 d'acide phosphorique pour 100. S'il en est ainsi, au lieu d'un phosphate sesquibasique, ce précipité serait formé de 8 atomes de protoxide de plomb pour 3 atomes d'acide phosphori-

que; mais ce résultat est peu probable. Au reste, il faut toujours dans une bonne analyse, déterminer directement par l'acide sulfurique la composition du phosphate obtenu.

Le phosphate basique de plomb a une grande tendance à se convertir en phosphate neutre; aussi, sous l'influence des agens réduisans, comme le charbon ou l'hydrogène, se change-t-il en phosphate neutre et en plomb métallique.

Le phosphate de plomb est une espèce minérale importante; il y en a des mines qui sont exploitées. Il est souvent cristallisé en prismes hexaèdres; il est transparent, vert et quelquefois jaunâtre, brun ou même violet. Sa densité est égale à 6,95. Outre l'acide phosphorique, l'analyse y indique du chlore. D'après Vöhler, c'est un composé de 1 atome de chlorure et 3 atomes de phosphate de plomb.

Il est isomorphe avec l'arséniate natif de plomb qui renferme aussi 1 at. de chlorure pour 3 at. d'arséniate. Voici l'analyse de quelques phosphates ou arséniates :

	Zchoppau.	Blanc.	Georgenstadt.
Protoxide de plomb.	82,3	81,5	75,6
Acide phosphorique.	15,7	14,1	1,3
— arsenique. . .	0,0	2,3	21,2
— hydrochloriqu.	2,0	2,0	1,9
	100,0	99,9	100,0

Il existe une variété remarquable de phosphate de plomb naturel; c'est le phosphate de couleur orange qui renferme du chrômate de plomb. M. Vernon y a trouvé

Phosphate de plomb	87,7
Chlorure de plomb	10,1
Chrômate de plomb.	1,2
	99,0

Arséniate de plomb.

2219. L'arséniate de plomb est blanc, insoluble, pulvérulent, fusible et capable de se dissoudre dans les aeides.

On l'obtient par double décomposition. L'arséniate de plomb est analogue au phosphate, si ce n'est que, lorsqu'on le réduit par le charbon, il reste de l'arséniure bibasique.

L'arséniate de plomb se rencontre dans la nature; il est plus rare que le phosphate et lui ressemble sous tous les rapports : mais l'arséniate se réduit facilement au chalumeau et le phosphate très-difficilement. Ces deux substances se rencontrent très-souvent ensemble.

Leur analyse est facile. On dissout le minéral dans l'acide nitrique et on précipite le chlore par le nitrate d'argent. On dissout une autre portion du minéral dans l'acide nitrique et on précipite la liqueur par l'ammoniaque. Le dépôt est mis en contact avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès, qui transforme le plomb en sulfure insoluble, tandis que l'acide phosphorique et le sulfure d'arsenic passent dans la liqueur. On recueille le sulfure de plomb; on verse de l'acide hydrochlorique en excès dans la liqueur pour précipiter le sulfure d'arsenic. La perte donne l'acide phosphorique.

Carbonate de plomb.

2220. Le carbonate de plomb est pulvérulent, blanc, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide carbonique. La chaleur le décompose en acide carbonique et en protoxide. Chauffé long-temps au contact de l'air, il se convertit en minium très-beau. Cette variété de minium est connue dans le commerce sous le nom de *mine orange*. Ce carbonate est employé dans la peinture; on le nomme blanc d'argent, blanc de plomb, blanc de céruse.

Le procédé qu'on emploie à Clichy pour le préparer, consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate de plomb avec excès de base. Les Hollandais le préparent en exposant des lames de plomb à la vapeur de l'acide acétique dans des vases que

l'on maintient à une température de 30°. Pour cela, on les enferme dans une étuve ou bien on les enterre dans des couches de tan, ou même dans du fumier. Les lames se recouvrent de carbonate de plomb. Il n'y a pas d'acétate formé; il est probable que l'acide acétique est décomposé.

Le carbonate de plomb que l'on rencontre dans le commerce est rarement pur. Il contient ordinairement du sulfate de barite ou du sulfate de plomb, et même quelquefois de la craie. On reconnaît la craie par les acides nitrique ou acétique, qui dissolvent à la fois cette substance et le carbonate de plomb lui-même. On précipite de la dissolution tout le plomb au moyen d'un sulfure alcalin, et enfin on précipite la chaux par un oxalate. Le sulfate de plomb et celui de barite ne se dissolvent pas dans les acides. Il est donc facile d'en reconnaître la présence et d'en constater la quantité.

L'addition du sulfate de barite dans la céruse n'est pas une fraude; ce sel est nécessaire pour lui donner de l'opacité. Les quantités plus ou moins grandes de sulfate de barite servent à distinguer plusieurs variétés de céruse bien connues dans le commerce. Voici la composition de celles que fournissent les manufactures de l'Allemagne. Il est probable que les usages qu'elles ont établis se conserveront long-temps.

1° *Blanc de Krems*, *Kremser weiss*. C'est du carbonate de plomb pur et de la plus belle qualité. On le connaît aussi sous le nom de *blanc d'argent*.

2° *Blanc de Venise*, *Venerianer weiss*. Mélange à parties égales de sulfate de barite et de carbonate de plomb.

3° *Blanc de Hambourg*, *Hamburger weiss*. Mélange de deux parties de sulfate de barite et d'une partie de carbonate de plomb.

4° *Blanc de Hollande*, *Hollander weiss*. Mélange de trois parties de sulfate de barite et d'une partie de carbonate de plomb.

En France, on fabrique maintenant tous ces produits en se servant tantôt de carbonate de plomb fait par précipitation, tantôt du carbonate de plomb obtenu par le plomb et le vinaigre. Ces deux variétés de carbonate de plomb diffèrent sans doute, mais ce n'est qu'à l'occasion de l'acide acétique qu'on pourra discuter leur composition et leurs propriétés.

La céruse commune est toujours mélangée d'une très-petite quantité de charbon ou d'indigo. Cette addition est destinée à lui ôter un reflet jaunâtre désagréable pour lui donner un reflet bleuté qui plaît davantage à l'œil. La céruse de Hollande est colorée par du sulfure de plomb.

Le carbonate neutre de plomb renferme

1 at. protoxide de plomb	1394,6	83,52
2 at. acide carbonique	275,0	16,48
	1669,6	100,00

Le carbonate de plomb se rencontre dans la nature; mais il n'y constitue jamais d'abondans dépôts. Il est tantôt amorphe, tantôt cristallisé. Lorsqu'il est pur, il est blanc. Il est neutre et anhydre; sa densité est égale à 6,72. Il cristallise en prismes rhomboïdaux. Les acides l'attaquent avec effervescence, ce qui permet de le reconnaître aisément et de l'analyser.

Le carbonate de plomb accompagne toujours d'autres minérais de ce métal et paraît être un produit accidentel.

Silicate de plomb.

2221. Le silicate de plomb joue un grand rôle dans la fabrication du cristal, du strass, des couvertes de la faïence, et il est devenu l'objet d'une étude particulière de la part de M. Faraday, à l'occasion de ses recherches sur la production des verres denses pour l'optique.

Les silicates de plomb, avec ou sans excès de base, sont

fusibles à des températures plus ou moins élevées. Ils deviennent de plus en plus fusibles, à mesure qu'on augmente la proportion d'oxide. Quand l'oxide domine, ils sont jaune résine; et si l'oxide est au médium, la couleur est d'un beau jaune soufre; si la silice domine, ils sont incolores. Ces silicates ont beaucoup de tendance à se combiner avec les autres silicates. Ils sont complètement réduits par le charbon à une très-forte température.

Borate de plomb.

2222. M. Faraday étant parvenu à se procurer un verre qui présente d'utiles propriétés pour l'optique, en combinant le borate et le silicate de plomb, il a été conduit à examiner attentivement les propriétés du borate de plomb lui-même.

Quand on précipite une dissolution de plomb par un borate alcalin, on obtient un dépôt blanc, très-fusible en un verre incolore. C'est un borate de plomb qui n'a pas été analysé.

On peut former directement une foule de borates de plomb, car l'acide borique et le protoxide de plomb s'unissent par la fusion dans toutes les proportions possibles.

Ainsi préparé, le borate neutre de plomb est tellement fusible, qu'il s'amollit dans l'huile bouillante; en augmentant les proportions d'acide borique, la fusibilité diminue. Le borate de plomb est très-tendre, le bi-borate est plus dur, et le triborate est aussi dur que le cristal ordinaire. La dureté augmente avec la quantité d'acide borique.

Pour obtenir son verre pesant, M. Faraday se procure d'abord du silicate de plomb formé d'une partie de protoxide de ce métal pour deux parties de silice. Il l'obtient en chauffant pendant dix-huit ou vingt heures dans un creuset de porcelaine, un mélange convenable de silice et de nitrate de plomb. Le silicate ainsi préparé, présente une cristallisation poreuse et une apparence semblable au

sucre en pain. On en sépare les portions extérieures qui adhéraient au creuset et on pulvérise la masse dans un mortier de porcelaine. On délaye ensuite la poudre dans l'eau et on extrait par décantation les parties les plus ténues. Cette poudre ainsi préparée, peut entrer dans la composition du verre pesant.

Celui-ci est un boro-silicate formé des proportions suivantes :

154 nitrate de plomb	=	104 protoxide de plomb.
24 silicate précédent	= {	8 protoxide de plomb.
		16 silice.
42 acide boriq. crist.	=	24 acide borique sec.
		152 borosilicate.

Le nitrate de plomb, le silicate de plomb et l'acide borique doivent être mélangés dans des mortiers de porcelaine. On porte ensuite le mélange dans des creusets de porcelaine que l'on chauffe au rouge avant d'y porter la matière. L'acide borique perd son eau et le nitrate de plomb se décompose. A l'aide d'une température convenable, le borosilicate se forme, entre en fusion et devient déjà homogène, si l'on a soin de le brasser avec un rable en platine. Quand la fonte est belle, on cueille le verre avec une poche en platine et on le coule dans une cuvette en platine.

2223. Pour affiner ce verre, il faut lui faire subir une fusion nouvelle et prolongée. M. Faraday se sert pour cela d'une capsule plate en platine, qu'il obtient en pliant une feuille de platine comme une caisse à biscuit. Pendant cette seconde fusion, on ajoute au verre sept ou huit grains d'éponge de platine par livre de verre; sa présence facilite singulièrement le dégagement des bulles d'air qui s'y rencontrent toujours, et comme cette éponge se précipite ensuite au fond des capsules, la masse du verre en est bien débarrassée. Quand on brasse la matière vitreuse, la

poudre de platine contracte même assez d'adhérence avec le fond de la capsule pour y rester attachée au lieu de rentrer en suspension.

Il est très-important, quand on chauffe un verre aussi riche en plomb, dans une capsule de platine, d'éviter tout contact avec des vapeurs hydrogénées ou carbonées qui réduiraient l'oxide de plomb. Il se formerait un alliage de plomb et de platine, et la capsule serait percée. On évite parfaitement cet inconvénient, en construisant un fourneau tel, que la capsule contenant le verre y soit chauffée dans un courant d'air pur. On peut se servir à cet effet du fourneau particulier imaginé par M. Faraday, ou bien même faire usage d'un simple fourneau à moufle, pareil à ceux qu'on emploie pour la cuisson de la peinture sur porcelaine. Dans ce dernier cas, on pourrait, pour plus de précaution, disposer deux moufles concentriques. La capsule serait placée dans la moufle intérieure où l'on ménagerait un courant d'air; un autre courant d'air serait dirigé dans l'intervalle qui séparerait les deux moufles.

En général, il faut considérer une moufle en terre comme une sorte de filtre au travers duquel les gaz de la combustion tendent sans cesse à pénétrer. Le courant d'air qui serait maintenu entre les deux moufles détruisant sans cesse les gaz combustibles qui auraient pénétré au travers des parois de la moufle extérieure, il en parviendrait peu dans la capacité de la petite moufle. D'ailleurs, celle-ci étant sans cesse alimentée d'air pur, la réduction du plomb deviendrait impossible. Comme l'air qui pénètre dans les moufles pourrait y porter des débris de poussière, il convient même de faire passer celui qui pénètre dans la petite moufle dans un tuyau garni d'une éponge humide qui arrête la poussière.

La capsule est assise sur une brique en porcelaine. Ses flancs sont soutenus par quatre briques un peu moins

longues qu'eux, afin que les plis ne puissent pas être soumis à une pression qui pourrait déterminer la soudure du platine dans cette partie qui présente plusieurs lames juxtaposées. On couvre enfin la capsule de platine avec une capsule en porcelaine assez large pour que ses bords puissent reposer sur les briques. Un tuyau particulier doit amener un courant d'air pur au dessous de cette capsule et y maintenir une atmosphère oxigénée.

L'éponge de platine purifie parfaitement le verre sous le rapport des bulles d'air; mais il faut d'autres moyens pour le débarrasser des stries, d'autant plus à craindre, que sa densité est plus considérable. Jusqu'à présent, M. Faraday n'a rien trouvé de mieux qu'un maclage fréquemment répété et continué jusqu'au moment où le refroidissement du verre l'a rendu assez consistant pour qu'il devienne difficile d'y mouvoir le râteau de platine qui sert à le macler.

En général, il faut macler ou brasser fortement le verre, dès qu'il est fondu, et répéter deux ou trois fois cette opération. Quand l'augmentation de température l'a rendu le plus liquide possible, on la réitère de nouveau à six ou huit reprises différentes, de quart d'heure en quart d'heure, ou de demi-heure en demi-heure, selon la dimension des plaques de verre que l'on veut produire. A partir du moment où l'on diminue le feu, on macle encore deux ou trois fois, et quand on procède au dernier maclage, on le continue jusqu'à ce que le verre ait acquis une consistance qui ne permette plus d'y mouvoir le râteau. Alors, il ne peut plus s'y former de courans, et par suite les stries détruites ne se reproduisent pas.

On ferme alors toutes les issues du fourneau, on laisse tomber le feu et on prend toutes les précautions convenables pour rendre le refroidissement très-lent, afin de recuire le verre obtenu. M. Faraday dispose son fourneau

de telle sorte, que son refroidissement n'est opéré qu'au bout de quatre ou cinq jours.

Quand on a retiré la cuvette en platine, on l'examine en dehors avec beaucoup d'attention. S'il s'est écoulé un peu de verre dans quelques points, on s'en aperçoit aisément, et alors on marque la place, afin de retrouver plus facilement ensuite le trou ou la fissure par laquelle l'écoulement s'est opéré. On les répare en y soudant, à l'aide de l'or, un morceau de platine en feuille.

Pour sortir le verre de la cuvette en platine, il faut dédoubler les coins de celle-ci à l'aide d'une pointe-mousse, séparer ensuite les flancs, et enfin le fond de la même manière. La feuille de platine, mise pendant quelques jours en contact avec de l'acide nitrique affaibli, se nettoye parfaitement et devient propre à une nouvelle opération.

Chrômate de plomb.

2224. Le chrômate de plomb est d'un beau jaune. Il est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans les acides. Ce chrômate est facilement réduit par le charbon. La chaleur le transforme en oxide de plomb et en oxide de chrôme. L'acide sulfurique le décompose et en sépare l'acide chrômique; si l'acide est concentré, il se forme même du sulfate de chrôme. Le chrômate de plomb, mis en digestion avec un peu d'alcali, passe au rouge orangé; il se forme alors du chrômate basique de plomb et du chrômate de l'alcali employé.

Le chrômate neutre de plomb renferme

1 at. protoxide de plomb	1394,6	68,15
1 at. acide chrômique	651,7	31,85
	2046,3	100,00

On distingue dans le commerce plusieurs variétés de chrômate de plomb. Elles passent du jaune serin au jaune

orangé foncé. Elles renferment d'ailleurs plus ou moins de sulfate de chaux ou de sulfate de plomb.

On obtient toujours le chrômate de plomb en décomposant l'acétate de plomb par le chrômate de potasse. Comme ce dernier sel renferme ordinairement du sulfate de potasse, il est facile de comprendre pourquoi le chrômate obtenu renferme du sulfate de plomb. Le sulfate de chaux est ajouté probablement à l'état de poudre fine et broyé ensuite avec le chrômate lui-même, comme on le pratique pour les mélanges de céruse et de sulfate de barite. Voici la composition de la variété connue sous le nom de *jaune de Cologne:*

Chrômate de plomb.	25
Sulfate de plomb.	15
Sulfate de chaux.	60
	100

Quand on prépare le chrômate de plomb, il faut employer des liqueurs étendues d'eau. Sans cette précaution, il se formerait un composé soyeux qui paraît être un sel double, et en ajoutant de l'eau ensuite, le chrômate obtenu serait grumeleux. Si l'on veut se procurer les variétés citrines, il faut opérer avec des sels bien neutres et même employer de préférence un chrômate acidulé par un peu d'acide sulfurique. Pour les variétés orangées, il faut au contraire se servir de sels alcalins, c'est-à-dire de chrômate jaune ordinaire et de sous-acétate de plomb. Si la couleur n'était pas assez riche, on pourrait laver le produit avec une eau alcaline, mais on perdrait ainsi de l'acide chrômique.

En général, ces divers chrômates deviennent plus brillans, quand ils sont mêlés avec une certaine quantité de sulfate de chaux. Cette addition est donc utile.

Le chrômate de plomb se consomme aujourd'hui en très-grande quantité dans la peinture à l'huile. C'est une

couleur belle, solide, douée de toutes les qualités que le peintre peut désirer. Sa consommation ne peut que s'accroître.

On emploie ce jaune dans la fabrication des toiles peintes et dans la peinture à l'huile. Sa couleur tient bien sur l'étoffe : l'eau ni le savon n'enlèvent pas la teinte; mais les sous-carbonates alcalins et l'acide hydrochlorique la détruisent.

Le chrômate de plomb se rencontre dans la nature sous diverses formes. C'est le premier minérai de chrôme que l'on ait connu, et c'est en l'analysant que Vauquelin a découvert le chrôme. Le plomb chromaté ou plomb rouge se trouve en Sibérie. Les peintres russes l'employaient depuis long-temps; mais aujourd'hui le chrômate artificiel, qui est bien moins cher, obtient la préférence. Le chrômate natif est souvent en cristaux très-nets, d'une belle couleur rouge orangée ; quelquefois, il est en masses cristallines, d'un très-beau rouge; sa poussière est jaune-orange. Il est transparent ou translucide. C'est un chrômate neutre.

2225. Le vauquelinite est un chrômate double de plomb et de cuivre composé, d'après Berzélius, de

2 at. oxide de plomb.	60,87
1 at. deutoxide de cuivre.	10,80
3 at. acide chrômique.	28,33
	100,00

Molybdate de plomb.

2226. Le molybdate de plomb est une fort belle espèce minérale. On peut l'obtenir par double décomposition.

Le plomb molybdaté est rare ; on le trouve en Carinthie ; il est blanc ou plutôt jaune de miel, demi-transparent comme la cire; sa densité est égale à 5,5. Il cristallise en octaèdres. Il est soluble dans l'acide nitrique et dé-

composable par les carbonates alcalins. C'est un sel neutre composé de

1 at. protoxide de plomb	1394,6	60,86
1 at. acide molybdique	901,7	39,14
	2296,3	100,00

Plomb gomme.

2227. Le plomb gomme renferme un peu d'acide sulfureux, mais il est composé principalement d'un aluminate de plomb hydraté. Ce minéral est très-rare; on le nomme plomb gomme, parce qu'il est jaune et transparent comme la gomme arabique. L'analyse en a été faite par M. Berzélius. Il contient

Oxide de plomb.	40,14
Eau	18,80
Alumine.	37,00
	95,94

Analyse des matières plombifères.

2228. Le plomb est un métal qui, sous le point de vue analytique, possède des propriétés très-tranchées. Il est précipité complètement en un sulfure noir par l'hydrogène sulfuré et par les hydrosulfates. Les hydrosulfates en excès ne dissolvent pas le précipité. L'acide sulfurique et les sulfates produisent dans sa dissolution un précipité blanc de sulfate de plomb. Le zinc le précipite de ses dissolutions salines sous la forme de cristaux lamelleux et métalliques. Il forme avec le chlore un composé presque insoluble dans l'eau et tout-à-fait insoluble dans l'alcool. Enfin, son oxide est soluble dans la potasse.

Le plomb se dose à l'état de sulfate de plomb. On peut aussi le doser à l'état métallique, et ce moyen s'emploie ordinairement dans les essais par voie sèche. Quand l'ana-

lyse se fait par voie humide, on a toujours recours au dosage par le sulfate de plomb.

L'hydrogène sulfuré sépare le plomb des métaux des trois premières sections.

Le plomb et le chrôme ou plutôt le chrômate de plomb, car il est facile de ramener toujours ces deux métaux à l'état d'acide et d'oxide, se traitent par un procédé fort simple. On fait bouillir le chrômate avec de l'acide hydrochlorique concentré, et on évapore à sec. Le résidu est repris par de l'alcool faible qui dissout le chlorure de chrôme et laisse le chlorure de plomb.

Le plomb se sépare du tungstène et du molybdène, en traitant le mélange par l'acide nitrique; le plomb est dissous et les autres métaux sont amenés à l'état d'acide. Les carbonates alcalins opèrent mieux la séparation des acides tungstique et molybdique qui forment des sels alcalins solubles, tandis que l'oxide de plomb est mis à nu. On fond le mélange au creuset de platine; on traite ensuite le résidu par l'eau.

Le plomb et le manganèse se séparent par l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré. Le plomb et le fer se séparent de même. On peut encore traiter par l'acide hydrochlorique, évaporer à siccité et reprendre par l'alcool. Le chlorure de fer seul est dissous.

Le plomb, le cobalt et le nickel se séparent de la même manière que le plomb et le manganèse. Le plomb et le cuivre se séparent facilement par les sulfates et par l'acide sulfurique, ou par le carbonate d'ammoniaque en excès qui ne dissout que le cuivre. On opère encore la séparation, en réduisant les deux métaux en chlorure, évaporant à sec et reprenant la masse par l'alcool.

Le plomb et l'antimoine sont difficiles à séparer. On traite le mélange par l'acide nitrique pas trop concentré. L'antimoine est transformé en acide antimonieux et le plomb en nitrate de plomb; mais ordinairement il se

forme de l'antimonite de plomb. On peut traiter par le chlore gazeux ; le chlorure d'antimoine se volatilise en entier. Si les métaux sont à l'état de sulfure, le chlore suffit bien pour les séparer. On peut encore dissoudre les deux métaux dans l'eau régale, étendre d'eau pour précipiter l'antimoine à l'état d'oxichlorure, et achever la séparation par les hydrosulfates employés en excès.

Le moyen les plus simple et le plus sûr consiste à traiter l'alliage par l'acide nitrique; on obtient ainsi du nitrate de plomb et de l'antimonite ou de l'antimoniate de plomb. On reprend ce dernier par l'hydrosulfate d'ammoniaque en excès, qui transforme les deux métaux en sulfures, et qui dissout le sulfure d'antimoine sans toucher au sulfure de plomb.

Le plomb et l'étain se séparent par l'acide nitrique, qui transforme le plomb en nitrate de plomb, et l'étain en acide stannique. On recueille ce dernier sur un filtre et on précipite le nitrate de plomb au moyen du sulfate de soude. Pour s'assurer que l'acide stannique est pur, il faut l'essayer par l'hydrosulfate d'ammoniaque employé en excès. Il doit s'y dissoudre en entier. S'il restait un résidu noir, ce serait du sulfure de plomb. Quand l'alliage est très-riche en étain, on peut aussi le traiter par l'acide hydrochlorique qui dissout l'étain. Cependant il se dissout un peu de plomb; mais alors la séparation s'achève facilement, au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque employé en excès suffisant.

Le chlore sec est un excellent moyen d'analyse pour cet alliage. On en met un ou deux grammes dans une petite boule, on chauffe à la lampe et on fait arriver du chlore sec. Tout le chlorure d'étain se sublime; il reste du chlorure de plomb pur.

Le plomb et le bismuth se séparent, en dissolvant l'alliage dans l'acide nitrique; on rapproche la dissolution; on étend d'eau et le bismuth se précipite presque en en-

tier ; puis on précipite le plomb de la dissolution par un sulfate qui entraîne malheureusement le reste du bismuth. On reprend le sulfate par l'acide nitrique, qui dissout le bismuth et un peu de sulfate de plomb : on rapproche la dissolution et on en précipite par l'eau une nouvelle quantité de bismuth. La séparation n'est donc pas complète. Quoique le chlorure de bismuth soit plus volatil que le chlorure de plomb, la différence n'est pas non plus assez tranchée pour qu'on puisse se servir du chlore sec pour opérer la séparation exacte de ces deux métaux.

CHAPITRE XIX.

Bismuth; *composés binaires et salins de ce métal.*

2229. Le bismuth, désigné par les anciens chimistes sous le nom d'*étain de glace*, n'a été connu que vers le 15e siècle. C'est un métal qui n'est pas très-commun, et qui n'est pas très-précieux. Le bismuth pur est blanc rougeâtre et peu éclatant. Il est d'autant plus pur qu'il est plus coloré. Lorsqu'il est très-pur, il est un peu ductile. Lorsqu'il a été coulé en lingots, on peut le plier plusieurs fois sur lui-même sans le rompre ; il fait entendre un certain bruit. Sa ténacité est très-faible. Sa densité est égale à 9,83 ; mais quand on le martèle avec précaution, elle s'élève jusqu'à 9,88. Il entre en fusion à 247°. Il peut se couler sur les corps combustibles, comme le papier, sans les brûler. Il est volatil ; mais il est difficile de le distiller.

Le bismuth est un des métaux que l'on obtient le plus facilement sous forme cristalline. Quand il est bien pur, il cristallise en cubes très-nets et colorés des plus vives

couleurs du spectre. Pour se procurer des cristallisations de bismuth, il faut purifier ce métal en le fondant avec du nitre et essayer de temps en temps, s'il forme des cristaux colorés. Tant que ceux-ci ont l'aspect du bismuth ordinaire, on peut être assuré qu'il reste dans le métal assez d'arsenic pour nuire à l'opération et pour empêcher les cristaux d'acquérir un volume considérable. Quand la scorification est assez avancée, on coule le bismuth dans un têt chaud que l'on place dans un endroit bien tranquille et qu'on laisse refroidir lentement. Dès que le bain métallique est recouvert d'une croûte solide, on perce celle-ci et on fait écouler l'excédant de bismuth. On laisse refroidir le têt, puis on détache avec précaution la croûte supérieure. Le fond du têt et ses parois, se trouvent tapissés de beaux et volumineux cristaux de bismuth, en trémies tout-à-fait semblables à celles du sel marin.

Ce métal ne forme qu'une seule combinaison avec l'oxigène. Il se conserve bien à l'air sec, et se ternit à l'air humide. Il s'oxide rapidement par la chaleur, développe une fumée épaisse, et dégage un peu de flamme. Il ne décompose l'eau à aucune température. Il est difficilement attaqué par l'acide sulfurique et produit un sulfate insoluble. L'acide hydrochlorique concentré l'attaque un peu, et en dissout une petite portion. L'acide nitrique l'attaque avec beaucoup d'énergie et forme un nitrate soluble dans un excès d'acide. Il est oxidé par le nitre et les chlorates, et se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic et le chlore. Il s'allie avec les métaux, donne de la dureté au fer et le rend cassant.

On rencontre dans la nature un assez grand nombre d'espèces minérales qui contiennent du bismuth; on y trouve le bismuth natif, le bismuth sulfuré, le bismuth oxidé, le bismuth telluré; le plomb sulfuré bismuthifère. Ces deux dernières espèces sont rares et se rencon-

trent, ainsi que toutes les autres, en filons dans les terrains anciens.

Le bismuth natif a l'apparence du bismuth artificiel. Il se présente en masses cristallines; il est un peu rougeâtre et à peu près pur. Cependant il renferme presque toujours un peu d'argent.

Le bismuth du commerce renferme toujours du soufre, de l'arsenic et de l'argent. Aussi, est-il en général très-cassant. M. Chaudet le purifie par voie sèche. On le met dans un scorificatoire sous la mouffle d'un fourneau à coupelle; le soufre et l'arsenic se dégagent. Quand le bain ne fume plus on le verse dans une autre coupelle où on termine la coupellation; il reste un culot d'argent. On traite la coupelle par le flux noir et on a le bismuth presque pur, mais il renferme cependant encore un peu d'argent. On l'obtient tout-à-fait pur, en réitérant la coupellation.

On peut purifier le bismuth par voie humide; pour cela, on le dissout dans l'acide nitrique qui laisse un résidu d'arséniate de bismuth. On décante la liqueur et on verse dans la dissolution de l'acide hydrochlorique qui précipite l'argent. Il reste le soufre et l'arsenic que l'on sépare par l'hydrosulfate d'ammoniaque employé en excès. Le sulfure de bismuth se précipite seul. On traite ensuite ce sulfure au creuset, par un mélange de carbonate de soude et de charbon, et on obtient du bismuth pur.

On se contente généralement de fondre le bismuth avec un peu de nitre et on chauffe au rouge. L'arsenic et le soufre s'acidifient; une portion du bismuth s'oxide et l'argent reste uni au bismuth non oxidé. Ainsi, le bismuth se trouve dépouillé de tous les corps qui s'y trouvent en quantité notable et qui d'ailleurs rendaient son traitement compliqué. Il suffit alors de le dissoudre dans l'acide nitrique, d'y ajouter un peu d'acide hydrochlorique pour précipiter l'argent, et enfin de décomposer le nitrate de

bismuth par l'eau. Le précipité réduit au moyen du charbon donne du bismuth parfaitement pur.

Oxide de bismuth.

2230. L'oxide de bismuth est jaune. Il est très-fusible, et quand il est en fusion, il est très-liquide, traverse les coupelles d'os calcinés et les creusets de terre. Il est insoluble dans l'eau, insipide, inodore et fixe. Il est facilement réduit par le charbon, l'hydrogène et plusieurs métaux. Il est aussi décomposé par le chlore et non par l'iode. L'oxide de bismuth se combine avec l'eau, et forme un hydrate blanc et pulvérulent.

Le bismuth à l'état d'oxide se rencontre dans la nature; il provient de l'oxidation du bismuth natif. Il est blanc, jaune ou rougeâtre et presque jamais pur.

L'oxide de bismuth contient

2 at. bismuth	2660,75	89,87
3 at. oxigène	300,00	10,13
	2960,75	100,00

Sulfure de bismuth.

2231. Le sulfure de bismuth ressemble à celui d'antimoine. Il est gris, métallique éclatant, très-fragile, très-fusible, décomposable par le grillage et les acides oxidans. Il existe un autre sulfure qui contient moins de soufre. On prépare directement ce sulfure par le bismuth et le soufre, ou bien en chauffant au rouge le précipité formé dans les dissolutions salines par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de bismuth se rencontre dans la nature; il est gris, métallique, semblable au sulfure artificiel. Sa densité est égale à 6,4. Il est facilement fusible; il est rarement pur. Il est mélangé ou combiné avec beaucoup

d'autres sulfures, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

	De Furstenberg.	De Béresof.
Bismuth	47,2	33,2
Plomb	0,0	24,3
Cuivre	34,7	12,1
Nickel.	0,0	1,6
Tellure.	0,0	1,3
Soufre.	12,6	11,6
	94,5	94,1

La perte est due sans doute, à la difficulté qu'on éprouve pour doser exactement le bismuth.

Le sulfure de bismuth est formé de

2 at. bismuth	2660,75	81,51
3 at. soufre	603,48	18,49
	3264,23	100,00

Chlorure de bismuth.

2232. On peut obtenir le chlorure de bismuth, en chauffant le bismuth dans du chlore sec. On le prépare également en décomposant le sublimé corrosif par le bismuth.

Le chlorure de bismuth est volatil et très-fusible; il est déliquescent. Quand il est mis en contact avec beaucoup d'eau, il se décompose et forme un dépôt blanc qui est un oxichlorure renfermant 7 atomes d'oxide et 1 de chlorure.

Il est soluble dans l'acide hydrochlorique faible et produit un hydrochlorate de chlorure ; lorsqu'on évapore en vase clos une dissolution d'hydrochlorate de chlorure, on obtient un résidu de chlorure et il se dégage de l'acide hydrochlorique.

Sels de bismuth.

2233. Les sels de bismuth sont peu permanens. La plupart

sont décomposés par l'eau en sels acides et en sous-sels qui se précipitent. Ils sont incolores en dissolution. Les sels solubles de bismuth précipitent en blanc par les alcalis et les carbonates alcalins. Ils précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré, et en blanc par les phosphates, les arséniates et les prussiates. Le bismuth en est précipité à l'état métallique par le fer, le zinc, le cuivre et l'étain.

Les sels de bismuth sont faciles à distinguer de ceux que forment les métaux qui ont de l'analogie avec le bismuth. En effet, l'oxide de bismuth en étant séparé, se réduit de suite au moyen du charbon. Le métal se distingue alors du plomb, en ce qu'il est cassant; de l'antimoine, en ce qu'il est soluble dans l'acide nitrique et à la couleur de son sulfure; et du tellure, en ce qu'il est beaucoup plus fixe et par la couleur jaune de l'oxide qu'il forme quand on le chauffe au chalumeau.

Sulfate de bismuth.

2234. Le sulfate de bismuth est soluble dans l'acide sulfurique. Si on étend sa dissolution acide avec de l'eau, il se forme un sel insoluble tri-basique et un sel acide soluble. On peut dessécher le sulfate sans le décomposer; mais il n'est pas besoin d'élever beaucoup la température, pour en opérer la décomposition complète. Pour obtenir ce sulfate, on traite le métal par l'acide sulfurique en excès. Il se dégage du gaz sulfureux et il reste du sulfate neutre de bismuth.

Voici la composition des deux sulfates de bismuth :

	Neutre.	Basique.
Oxide de bismuth	66,4	85,5
Acide sulfurique	33,6	14,5
	100,0	100,0

Nitrate de bismuth.

2235. L'acide nitrique agit sur le bismuth d'une manière

extrêmement vive. Quand le métal est en poudre fine et que l'acide est concentré, on obtient même une élévation de température telle que la masse s'élève quelquefois jusqu'à l'incandescence. La dissolution s'obtient facilement quand on emploie de l'acide un peu affaibli. Par le refroidissement, elle fournit des cristaux. Le nitrate de bismuth cristallise en gros prismes; il est déliquescent. Ce nitrate cristallisé se dissout dans un peu d'eau. Si on étend la dissolution, elle se décompose, et il se forme un nitrate acide soluble, et un sous-nitrate insoluble. Ce sous-nitrate, connu sous le nom de blanc de fard ou magistère de bismuth, est blanc et pulvérulent.

Les deux nitrates de bismuth contiennent :

	Neutre.	Basique.
Oxide de bismuth	49,4	81,4
Acide nitrique	33,7	13,9
Eau	16,9	4,7
	100,0	100,0

On emploie le sous-nitrate de bismuth comme blanc de fard. Il offre sous ce rapport l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrosulfate d'ammoniaque. En outre, comme il renferme souvent des sels d'argent, la portion qui reste adhérente à la peau noircit par l'action de la lumière ou même par celle de la peau qui réduit les sels d'argent, comme toutes les matières organiques. Pour éviter ce dernier inconvénient, il faut ajouter au nitrate de bismuth quelques gouttes d'acide hydrochlorique et décanter la liqueur pour la séparer du précipité formé, avant de la décomposer par l'eau.

Phosphate de bismuth.

2236. On l'obtient en traitant l'oxide de bismuth par l'acide phosphorique. Il se forme un phosphate acide soluble et un sous-phosphate insoluble en poudre blanche.

Le sous-phosphate de bismuth se fond à une température peu élevée en un verre opaque et laiteux.

L'arséniate de bismuth est moins fusible que le phosphate.

Silicate de bismuth.

Le silicate simple de bismuth s'obtient facilement, et il n'a pas été examiné en particulier. Tous les silicates de bismuth sont très-fusibles. En général, dans ses rapports avec la silice ou l'acide borique, l'oxide de bismuth présente la plus grande analogie avec le protoxide de plomb. Aussi, peut-il entrer comme fondant soit dans la composition des émaux, soit dans celle des couleurs vitrifiables.

L'oxide de bismuth s'unit facilement à la silice à l'aide d'une chaleur rouge. L'oxide de bismuth perce et corrode les creusets de terre. Il se combine facilement avec les autres silicates et leur donne de la fusibilité. Les silicates de bismuth sont incolores quand ils sont riches en silice, et ils sont colorés en jaune quand ils contiennent un excès de base. Ils se réduisent assez facilement par le charbon.

ALLIAGES DE BISMUTH.

2237. Les alliages de bismuth sont très-fusibles.

L'alliage de bismuth et de potassium s'obtient en faisant un mélange de 120 de bismuth, 60 de tartrate acide de potasse carbonisé et 1 de nitre. Ces substances doivent être bien porphyrisées. On chauffe le mélange dans un creuset fermé. L'alliage décompose l'eau, et se délite en morceaux à l'air. Le potassium s'oxide, et il en résulte assez de chaleur pour fondre l'alliage.

Le bismuth s'allie avec l'étain en toutes proportions et lui donne un peu de dureté.

Le bismuth, le plomb, l'étain forment des alliages très-fusibles; le plus remarquable est celui de D'Arcet, qui fond avant la température de l'eau bouillante. Ces alliages sont

employés à faire des plaques fusibles, pour les soupapes de sûreté des chaudières des machines à vapeur. La fusibilité de ces alliages varie suivant la proportion des métaux, l'alliage de 1 de plomb, 1 d'étain, et 2 de bismuth fond à 93° c. Dobæreiner a remarqué que, lorsqu'on mêle l'alliage de plomb et d'étain avec le bismuth, la température s'abaisse (744).

M. Ermann a soumis l'alliage fusible composé de deux parties de bismuth, une partie de plomb et une partie d'étain à une série d'expériences fort intéressantes pour déterminer les lois de sa dilatation. Celle-ci présente de curieux phénomènes.

Quand on prend cet alliage à 0° et qu'on le chauffe jusques à 35°, on voit que sa dilatation suit une marche régulière. Si on le reprend de 80° à 160°, cette marche est encore la même. En sorte que, si l'on se bornait à examiner la dilatation pour des points compris entre ceux que nous venons de citer, on croirait qu'elle est toujours proportionnelle à la température. Il n'en est pourtant pas ainsi, car à partir de 35°, l'alliage se contracte, jusques à 55°, époque où son volume est le moindre possible et où il est même inférieur à celui que l'on observait à 0°. Il se dilate ensuite de nouveau et très-rapidement jusques à 80° en passant par le point de fusion. Alors, il reprend la marche initiale de sa dilatation. On observe que le premier maximum de volume qui se trouve à 35° correspond exactement au volume du métal à 75° point de sa liquéfaction. Quelle est la circonstance qui imprime ce trouble accidentel aux molécules? Il faut qu'elle tienne à des causes bien limitées, puisqu'une fois échappée à cette perturbation, la dilatation se trouve juste égale à celle qu'indiquerait la marche générale du phénomène.

Voici quelques-uns des nombres observés par M. Ermann. Les températures y sont indiquées en degrés de Réaumur, ainsi que celles qui sont citées plus haut.

Température de l'alliage.	Volume de l'alliage.	
0	100000	
10	100192	
20	100443	
30	100803	
35	100830	maximum.
40	100679	
44,4	100000	
60	99480	
56	99130	minimum.
50	99389	
65	99478	
79	99940	
75	100830	point de fusion.
80	101792	
100	102217	
120	102599	
140	103072	
160	103495	

On peut vérifier ces résultats par une expérience fort simple. Que l'on remplisse une boule de thermomètre d'alliage liquide, elle se refroidira sans accident jusques vers 35°; mais parvenue à ce terme, elle se brisera tout à coup. Il doit en être ainsi, puisqu'à partir de 56° jusques à 35°, le verre se contracte et l'alliage se dilate.

Analyse des matières bismuthifères.

2238. Le bismuth se sépare d'un très-grand nombre de métaux, par les sulfures alcalins qui le précipitent sous forme d'un sulfure noir qui ne se redissout pas quand on ajoute un excès du sulfure alcalin. La coupellation le sépare des métaux nobles.

Pour le séparer du cuivre et du plomb, on peut le précipiter par le cuivre.

On dose le bismuth à l'état métallique, à l'état d'oxide,

à l'état de sous-sulfate et à celui de sous-nitrate. Pour avoir un résultat certain, il faut donner la préférence aux deux premiers moyens de dosage.

CHAPITRE XX.

MERCURE; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2239. Le mercure est connu depuis long-temps sous le nom de vif-argent. Il est liquide à la température ordinaire, et ne se solidifie qu'à une température très-basse, c'est-à-dire à 39°,5 au dessous de zéro. Il est alors d'un blanc d'argent. Il cristallise en octaèdres. Il est malléable et ductile. Sa densité est égale à 13,588 à 4° au dessus de zéro, et elle s'abaisse à 13,557 à 17°. Elle devient égale à 13,535 à 26°. Quand le mercure se solidifie, il éprouve une forte contraction, et alors sa densité devient égale, suivant Schulze, à 14,391. Lorsqu'il est congelé et qu'on le met sur la peau, il fait éprouver de la douleur et produit le même effet qu'une brûlure.

Il n'a ni odeur ni saveur; il exerce une action énergique sur l'économie animale et détermine à la longue un tremblement nerveux.

Il se volatilise à 360° c. La densité de sa vapeur est égale à 6,976. Ses vapeurs se condensent facilement à zéro; mais à la température ordinaire, le mercure se volatilise sensiblement. Cette circonstance explique les effets funestes que les ouvriers éprouvent dans toutes les industries où l'on fait usage de mercure.

Il ne mouille pas les corps, les métaux exceptés, et se répand sur eux en gouttelettes sphériques.

A la température ordinaire, il n'est oxidé que par

l'air humide. L'oxidation est même difficile et incomplète dans cette circonstance. Elle n'a lieu que par une agitation longue, comme celle que l'on obtient en fixant à l'aile d'un moulin un flacon rempli au quart de mercure. Il se forme au bout d'un long temps un peu de protoxide. Chauffé à l'air, il s'oxide lentement et passe à l'état de deutoxide. Le mercure ne décompose pas l'eau.

Les acides oxigénans l'oxident facilement, surtout à l'aide de la chaleur. L'acide nitrique affaibli le change en nitrate de protoxide. Si l'acide est concentré et en excès, il forme du nitrate de deutoxide. L'acide sulfurique étendu est sans action sur lui; concentré, il forme du sulfate de protoxide ou du sulfate de deutoxide.

Le mercure se divise ou *s'éteint*, quand on le triture long-temps avec certains corps. Les graisses sont dans ce cas, et c'est sur ce principe que repose la préparation de l'onguent mercuriel qui n'est autre chose que du mercure long-temps trituré avec de la graisse de porc. Ce métal acquiert ainsi un état de division tel, que l'on n'en aperçoit plus les petits globules même à l'aide d'une loupe.

Le mercure du commerce renferme ordinairement du bismuth, du plomb et de l'étain. On reconnaît ordinairement sa pureté par un essai mécanique : en le jetant sur une table, il se divise en une multitude de gouttelettes sphériques, quand il est pur; s'il ne l'est pas, les gouttelettes sont allongées et on dit qu'il fait la queue. Pour doser les métaux qu'il contient, on se contente de les séparer en distillant un poids donné de la matière et chauffant fortement à la fin, pour décomposer les amalgames. Cependant, le mercure, en se sublimant, entraîne souvent un peu de bismuth et même de plomb. Pour déterminer la proportion de ces métaux d'une manière exacte, on dissout le tout dans l'acide nitrique et on calcine les nitrates; le mercure se sublime seul, et il reste les oxides de plomb et de bismuth.

Les mines de mercure sont rares; les principales sont à Ydria, à Almaden, au Pérou, au Chili, dans l'Inde, à la Chine et dans le duché des Deux-Ponts.

Les minérais de mercure se composent de peu d'espèces. On connaît le mercure natif, le mercure argental qui est un alliage de mercure et d'argent, le mercure sulfuré ou cinabre, le mercure muriaté ou protochlorure, et le mercure sélénié. Les minerais de mercure se rencontrent dans les terrains anciens très-près des terrains houillers. Le mercure natif se trouve dans presque toutes les mines de mercure sulfuré; il est en globules disséminés dans les masses. Il est ordinairement pur, cependant quelquefois il est amalgamé avec de l'argent. Sa pureté se reconnaît par la sublimation.

Protoxide de mercure.

2240. Les deux oxides de mercure sont facilement et promptement réduits par la chaleur rouge en mercure et en oxigène. Ils le sont aussi par le charbon, le soufre, l'hydrogène et plusieurs métaux; mais le protoxide de mercure est fort remarquable par son instabilité.

Le produit connu sous ce nom est pulvérulent, noir et possède une saveur désagréable; il est cependant insoluble dans l'eau. Dans l'obscurité même, il se décompose en mercure et en deutoxide. La décomposition est encore plus rapide à la lumière. Il se prépare en secouant très-long-temps le mercure, à la température ordinaire avec beaucoup d'air et un peu d'eau. On le nomme alors *éthiops per se*. Il peut se préparer en précipitant le nitrate de protoxide par la potasse caustique. On l'obtient aussi en décomposant le protochlorure de mercure par la potasse; mais il faut opérer sur du protochlorure de mercure très-divisé.

L'existence du protoxide de mercure ne peut être mise

en doute. Il forme un grand nombre de sels bien définis; mais, dès qu'on essaie de le séparer des acides auxquels il est uni, il se transforme en mercure et en peroxide. Ainsi, quand on verse de la potasse dans une dissolution de proto-nitrate de mercure, il s'y produit un précipité gris-noir dans lequel on reconnaît facilement à la loupe des globules de mercure métallique. Ce précipité, traité par l'acide hydrochlorique, fournit du protochlorure et du perchlorure de mercure en proportion variable. La formation du proto-chlorure est due à la réaction du mercure très-divisé sur le perchlorure naissant. Les chimistes avaient toujours considéré le protoxide de mercure comme un composé peu stable, mais ils croyaient à la possibilité de l'isoler jusqu'à l'époque où M. Guibourt a publié ses expériences. Cela se conçoit aisément, car le précipité obtenu par la potasse possède presque toutes les propriétés du protoxide de mercure; l'extrême division du mercure qu'il contient permettant à ce métal de rentrer facilement en combinaison, et les quantités de mercure et de peroxide étant toujours en proportions nécessaires pour refaire du protoxide.

Quelques circonstances semblent prouver toutefois, que, si une partie du produit éprouve la transformation aperçue par M. Guibourt, toute la masse ne partage peut-être pas cet effet. D'après les observations de M. Guibourt, le prétendu protoxide devrait avoir une densité intermédiaire entre celle du mercure et celle du peroxide. Je l'ai trouvée plus faible que celle de ce dernier corps. M. Herapatt a fait la même observation. Il me paraît possible, d'après cela, que le précipité contienne réellement du protoxide tout formé, et que la préparation de ce corps pur puisse s'exécuter, quand on aura étudié les conditions de sa précipitation avec le soin convenable. J'ai cru m'apercevoir que l'excès de potasse nécessaire à la décomposition du sel n'était pas sans influence sur la réduction du protoxide précipité.

Le protoxide de mercure contient

2 at. mercure	2531,6	96,20
1 at. oxigène	100,0	3,80
	2631,6	100,00

Deutoxide ou *peroxide de mercure.*

2241. Le deutoxide de mercure est permanent. Sa couleur est variable; lorsqu'il est très-divisé, il est rouge-aurore; en masse, il est rouge-foncé. Il a une saveur forte; aussi est-il sensiblement soluble dans l'eau. Il peut être chauffé près du rouge naissant sans éprouver de décomposition; mais au rouge, il se décompose complètement en mercure et en oxigène. Le soufre le réduit avec détonation. Plusieurs métaux peuvent aussi en opérer la réduction. L'acide sulfureux le réduit en partie. Il ne se combine pas avec les alcalis fixes, mais bien avec l'ammoniaque. Il se combine avec le perchlorure et le cyanure de mercure.

Quand on expose long-temps le peroxide de mercure à la lumière, il y en a une partie qui se décompose complètement.

Le peroxide de mercure est soluble dans l'eau, et, quoique celle-ci n'en prenne que des traces, elle acquiert cependant la propriété de verdir le sirop de violette, de brunir par l'acide hydrosulfurique et de se troubler par l'ammoniaque en donnant naissance à un ammoniure moins soluble que le peroxide. Abandonnée à l'air, cette dissolution se recouvre d'une pellicule éclatante de mercure métallique.

Le peroxide de mercure contient

1 at. mercure	1265,8	92,68
1 at. oxigène	100,0	7,32
	1365,8	100,00

Il se combine avec l'eau, et forme un hydrate jaune peu permanent et qui perd facilement son eau.

Cet hydrate s'obtient en versant une base alcaline en excès dans une dissolution de deutoxide de mercure. Il faut excepter l'ammoniaque qui produit toujours un effet particulier sur ces sels.

On obtenait autrefois le peroxide de mercure en grillant ce métal dans des matras à fond plat connus sous le nom d'*enfer de boyle*. La production de l'oxide rouge est si lente par ce procédé, qu'on l'a complètement abandonné aujourd'hui. L'oxide qu'il fournit est d'une couleur foncée, rouge terne et cristallisé en aiguilles. Il diffère beaucoup par son aspect de celui qu'on obtient par le moyen suivant. Il était connu autrefois sous le nom de précipité *per se*.

On prépare maintenant le peroxide de mercure que l'on désigne sous le nom de précipité rouge, par la décomposition du nitrate de mercure au moyen d'une chaleur convenable. En grand, on dissout 25 kilog. de mercure dans 35 kilog. d'acide nitrique. On opère dans un matras à fond plat. Il faut évaporer la liqueur à une chaleur douce et élever lentement celle-ci jusqu'à ce que la masse ne dégage plus d'acide hyponitrique. Il reste un oxide rouge en masses composées de paillettes cristallines.

La décomposition du nitrate se fait en deux temps bien distincts. Il se forme d'abord un nitrate quintibasique qui est jaune. Celui-ci se transforme ensuite en acide hypo-nitrique, oxigène et peroxide de mercure.

L'aspect du peroxide varie avec l'état du nitrate que l'on décompose. Le nitrate en poudre donne un oxide jaune orangé pulvérulent; le nitrate en gros cristaux fournit un oxide d'un orange foncé; enfin, le nitrate en petits grains cristallins donne un oxide rouge orangé, cristallisé et tel que le veut le commerce. Le nitrate de peroxide fournit un oxide plus beau que celui de protoxide. Ces

observations de M. Gay-Lussac doivent servir de règle aux fabricans.

Protochlorure de mercure.

2242. Le protochlorure de mercure est blanc, jaunâtre; il devient gris sous l'influence de la lumière, en se transformant en deutochlorure et en mercure métallique. Il est peu soluble dans l'eau; il faut 12000 parties d'eau bouillante pour en dissoudre 1 de protochlorure. Il est décomposé par l'acide hydrochlorique concentré, qui le transforme en mercure et en deutochlorure, ainsi que Proust l'a observé. L'acide hydrochlorique faible est sans action sur lui, du moins à froid. Les chlorures alcalins, le sel ammoniac en dissolutions concentrées et bouillantes le transforment aussi en mercure et en sublimé corrosif. Il est très-soluble dans l'acide nitrique chaud : il se forme alors du deutonitrate et du deuto-chlorure de mercure.

Il se sublime et se fond moins facilement que le deutochlorure et cristallise comme lui en se condensant. Ces deux chlorures sont facilement réduits par beaucoup de métaux, par le sélénium, par le phosphore et par le soufre.

Le protochlorure de mercure est employé très-souvent en médecine et avec un grand succès. Ses propriétés sont bien différentes de celles du bichlorure qui est un poison fort énergique, tandis que le protochlorure qui est presque insoluble peut sans inconvénient s'administrer à haute dose. Les vertus médicales du protochlorure lui ont mérité une foule de noms, dont quelques-uns sont encore usités. Les voici : *mercure doux*, *calomel*, *aquila alba*, *aquila mitigata*, *aquila cœlestis*, *aquila mercurii*, *draco mitigatus*, *mercurius loticus*, *mercurius calomelanicus*, *panacée mercurielle*, *manna cœlestis*, *manna metallorum*, *manna mercurii*, etc.

Le protochlorure de mercure se rencontre dans la nature. Il est rare : il se présente en petits cristaux dissé-

minés, transparens ou translucides. Klaproth y a trouvé de l'acide sulfurique.

Le protochlorure de mercure contient

1 at. mercure	1265,8	85,1
1 at. chlore	221,3	14,9
	1487,1	100,0

On peut le préparer en broyant 13 parties de mercure et 17 de sublimé corrosif, en ayant soin d'humecter le mélange pour éviter les effets malfaisans de la poussière qui se dégage quand on fait cette trituration à sec. Lorsque l'extinction du mercure est parfaite, on introduit le mélange dans un matras, et l'on procède à la sublimation.

Le procédé que l'on emploie généralement aujourd'hui est plus économique. Il est fondé sur la réaction réciproque du sulfate de protoxide de mercure et du sel marin qui se transforment en sulfate de soude et en protochlorure de mercure. Il suffit de chauffer le mélange dans un vase sublimatoire. L'opération se conduit comme celle qui a pour objet la préparation du sublimé corrosif.

On peut obtenir aussi le proto-chlorure de mercure par précipitation, en prenant du protonitrate de mercure, et y ajoutant une dissolution de sel marin. Mais il est démontré que le chlorure de mercure ainsi préparé retient toujours un peu de sel marin que les lavages ne peuvent enlever. Cette petite quantité suffit pour donner de la solubilité au chlorure, et lui communiquer une saveur mercurielle très-prononcée, en le transformant en partie en mercure et sublimé corrosif. Administré à l'intérieur, il excite la salivation ; ainsi, on ne peut se permettre, pour l'usage médical, de se servir de ce procédé.

Depuis long-temps, les Anglais, qui font un usage médical très-fréquent du protochlorure de mercure, le préparent dans un état de de division extrême. M. Henry fils a fait connaître leur procédé qui consiste à volatiliser le

mercure doux; et à empêcher les molécules en vapeur de se réunir, en les forçant de se diviser dans beaucoup de vapeur d'eau au moment de leur condensation. On met du protochlorure de mercure dans une cornue de verre, on adapte cette cornue à un ballon à trois tubulures. On fait communiquer la tubulure opposée avec une petite chaudière à vapeur. On plonge la tubulure inférieure dans un vase contenant de l'eau froide. L'appareil étant disposé et les jointures lutées, on chauffe l'eau; et, lorsque le ballon est entièrement rempli de vapeur d'eau, on fait volatiliser le mercure doux, en ayant soin qu'il ne puisse se condenser, ni dans le col de la cornue, ni dans celui du matras, ce qui exige que l'un et l'autre soient entourés de feu. Par ce moyen le mercure doux arrive en vapeurs jusqu'au milieu de la vapeur d'eau, et celle-ci, par son mélange subit, empêche les molécules du chlorure de se réunir; elles se condensent individuellement, et produisent ainsi une poussière impalpable. Ce procédé a de grand avantages. Outre la ténuité de la poudre qui est le principal, il en offre un autre qui le recommande pour l'usage médical. Quand on sublime du mercure doux même très-pur, il se forme toujours un peu de sublimé corrosif que l'on doit enlever par des lavages à l'eau ou à l'alcool. Or, il est évident que le mercure à la vapeur doit en être parfaitement débarrassé.

Deutochlorure de mercure. Sublimé corrosif.

2243. Le deutochlorure de mercure, ou sublimé corrosif, est blanc-satiné, cristallisable en prismes tétraèdres applatis. Il entre en fusion à une température peu élevée; il est très-volatil; sa vapeur se condense en aiguilles. Il est plus soluble que le protochlorure: 16 parties d'eau froide et 3 d'eau chaude le dissolvent; et il cristallise bien par le refroidissement. Les cristaux sont anhydres. Il est beau-

coup plus soluble dans l'alcool ; 7 parties d'alcool froid en dissolvent 3 de sublimé corrosif, et 7 parties d'alcool bouillant en dissolvent 6 du même produit. L'éther sulfurique le dissout aisément et l'enlève même à l'eau. Les acides augmentent sa solubilité dans l'eau sans l'altérer. L'acide hydrochlorique en dissout beaucoup et le convertit en hydrochlorate de chlorure. L'hydrogène sulfuré en excès y forme du deutosulfure, et s'il n'est pas en excès il se forme un chlorosulfure de mercure qui est blanc. Si on verse dans une dissolution de sublimé un alcali caustique, il se forme un précipité d'hydrate de deutoxide quand il y a excès d'alcali ; mais s'il n'y en a pas un excès, il se précipite de l'oxichlorure. Si on emploie de l'ammoniaque, il se forme un précipité d'ammoniochlorure d'un blanc grisâtre, soluble dans l'ammoniaque. Les sels de protoxide d'étain en excès décomposent le sublimé corrosif et en précipitent le mercure métallique.

Presque toutes les substances organiques peuvent à la longue convertir le sublimé corrosif en protochlorure de mercure. Aussi, convient-il d'éviter de préparer longtemps d'avance des médicamens qui renferment à la fois du sublimé corrosif et des matières organiques. La présence des chlorures alcalins prévient cet effet ; en formant des chlorures doubles, ils donnent de la stabilité au sublimé corrosif. Leur addition est donc utile et motivée.

Le sublimé corrosif, ainsi que l'exprime son nom, est un poison très-violent. A la dose de quelques grains, il peut occasioner la mort dans de cruelles tortures. M. Orfila a fait connaître l'antidote le plus sûr et le plus facile à se procurer, c'est le blanc d'œuf délayé dans l'eau. Il faut en administrer le plus vite possible, exciter le vomissement et provoquer quelques selles par des lavemens.

Le sublimé corrosif renferme

1 at. mercure	1265,8	74,04
2 at. chlore	442,6	25,96
	1708,4	100,00

On l'obtient en faisant réagir le sel marin sur le sulfate de deutoxide de mercure. Il en résulte du sulfate de soude et du sublimé corrosif qui se sépare par la sublimation. L'opération réussit bien quand on a formé un sulfate de deutoxide bien pur et point mélangé de sulfate de protoxide. Mais pour obtenir le sublimé corrosif en grand, il faut faire usage de quelques précautions, qui ont été fort bien décrites par M. Robiquet.

Pour se procurer le sulfate de deutoxide de mercure, on met dans une chaudière de fonte, cinq parties de mercure et six d'acide sulfurique; on chauffe modérément : une portion de l'acide se décompose pour fournir de l'oxigène au métal, et l'autre se combine à l'oxide à mesure qu'il se forme. Il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du sulfate de deutoxide de mercure, qui finit par faire un magma très-épais. Il se dégage du gaz acide sulfureux, en si grande quantité, que l'on est obligé pour s'en garantir, d'adapter à la chaudière un couvercle en tôle muni d'un tube qui dirige le gaz sulfureux dans la cheminée.

Comme il faut obtenir du deutosulfate, on doit continuer de chauffer tant qu'il se dégage du gaz sulfureux. Il se forme d'abord du protosulfate, et celui-ci se change ensuite en deutosulfate, en réagissant sur l'acide sulfurique, dont il est quelquefois nécessaire d'ajouter une nouvelle dose à la fin de l'opération.

On peut s'assurer de l'état du sulfate en délayant quelques parcelles de ce sel avec de l'eau saturée de sel marin. Quand tout se dissout on est sûr d'avoir du deutosulfate pur. S'il reste un dépôt blanc, insoluble dans l'eau, on a plus ou moins de protosulfate.

Lorsque le sulfate est convenablement préparé, on y ajoute cinq parties de sel marin pulvérisé, et une partie de peroxide de manganèse en poudre, on mélange le tout avec une spatule en fer, et on laisse les matières en contact pendant deux ou trois jours, afin de faciliter la réaction. Au bout de ce temps, on rallume un peu de feu sous la chaudière, et l'on fait dessécher la masse à une chaleur très-douce : il faut avoir soin vers la fin de la dessication, de se garantir des vapeurs qui se dégagent.

On introduit ensuite le mélange par portions égales dans des matras de verre vert, à fond plat; on les dispose tous sur un même bain de sable, et on les garnit de manière à ne laisser sortir du sable qu'une portion du col. Les fourneaux ont ordinairement la forme d'un carré long; ils contiennent jusqu'à cent matras; le bain de sable est chauffé par plusieurs foyers disposés symétriquement sur un des grands côtés; ils ont peu d'ouverture, et contiennent une grille dont les barres n'ont pas plus d'un pied de long. On y brûle du bois de longueur fendu en petits éclats, en sorte qu'il ne porte que par son extrémité sur la grille. Cette disposition ne permet pas de fermer les ouvertures des fourneaux. On laisse ainsi un libre accès à l'air nécessaire pour alimenter la combustion, et on obtient une chaleur plus douce et plus uniforme, le tirage étant moins rapide. On réussit mieux quand on a de la tourbe à sa disposition. Si les localités ne permettent pas de construire ces fourneaux sous un hangard très-aéré, on doit au moins les établir sous une hotte d'un bon tirage, et recouvrir entièrement le bain de sable avec une petite charpente disposée en tabernacle. La partie supérieure sous forme de toiture est terminée par un tuyau qui va s'engager dans la cheminée. Deux portes situées sur le devant de cette espèce de cabane, permettent de visiter le bain de sable. Avec ces moyens de ventilation, on est moins incommodé par les vapeurs, surtout si l'on

a la possibilité d'avoir deux pièces contiguës, et d'établir les foyers dans l'une et le reste de l'appareil dans l'autre.

Le point le plus difficile de cette opération, comme en général de toutes les sublimations, est sans contredit la manière de régler le feu; il faut une très-grande habitude pour y bien réussir. Le plus essentiel est de le graduer très-progressivement. Le temps peut guider l'opérateur, lorsque le feu a été bien conduit, car, on sait le nombre d'heures que doit durer la sublimation, et à quelle époque il convient de forcer la chaleur; mais dans le cas contraire on n'a presque aucune règle à donner.

On chauffe d'abord doucement pour dégager quelques traces d'humidité, puis on renverse sur le goulot de chaque matras un petit pot de faïence de forme conique; cette espèce d'obturateur arrête une portion des vapeurs qui tendent à se répandre au dehors. Lorsqu'on s'aperçoit que les vapeurs, malgré cet obstacle, se dissipent, c'est un signe certain que la chaleur est trop forte. On la ralentit et on dégarnit en même temps le dessus des matras pour les refroidir. Lorsque tout le deutochlorure est sublimé, il faut un dernier coup de feu pour lui faire subir un commencement de fusion, afin de donner plus de consistance et de densité au pain, autrement il resterait neigeux et friable. Ce tour de main est très-difficile à saisir; car si l'on dépasse la température convenable, on perd une grande partie du produit, et il faut être attentif à dégarnir le matras, si la chaleur devient trop forte. Quelque temps après que l'opération est terminée, on recouvre les matras de sable et on laisse refroidir lentement, pour éviter que les pains, trop promptement refroidis, ne s'éclatent de toutes parts. Enfin, lorsque tout est refroidi, on brise le matras vers la partie moyenne et avec le moindre choc possible, puis l'on détache peu à peu les morceaux de verre, jusqu'à ce qu'on en puisse dégager le pain entier. Tous les débris sont mis à part pour rentrer dans une nouvelle opération.

Quand une portion du sulfate se trouve à l'état de protosulfate, il se forme du protochlorure de mercure; mais comme il est moins volatil que le sublimé corrosif, il ne se confond point avec lui, vient se condenser à la partie inférieure du pain, et forme une zone distincte et facile à séparer. On sublime de nouveau tous ces fragmens, pour en faire des pains entiers. Il est clair que moins on aura forcé la dose de l'acide sulfurique sur le sulfate de mercure, et plus on aura de protochlorure de mercure. On ajoute du manganèse dans l'intention d'obvier à cet inconvénient; et, en effet, quand on s'y est pris convenablement, il ne s'en forme aucune portion.

2243. *Hydrochlorate de chlorure de mercure.* L'acide hydrochlorique se combine avec le sublimé corrosif et produit même plusieurs composés. Il en dissout une grande quantité à froid, et chose singulière, la liqueur cristallise au bout de quelques instans et se prend en masse aiguillée. L'eau décompose, au moins en partie, cette combinaison, et fait reparaître le sublimé corrosif. En plaçant la masse cristalline sous une cloche à côté d'une capsule remplie de chaux vive, on peut obtenir la combinaison pure et bien débarrassée d'acide hydrochlorique. Elle renferme 1 atome de bichlorure de mercure et 2 atomes d'acide hydrochlorique, en sorte que, si on la sature par la potasse, on obtient du bichloro-hydrargirate de potassium.

Quand on sature l'acide hydrochlorique à chaud, de sublimé corrosif, il se forme un autre hydrochlorate de chlorure de mercure. Celui-ci renferme 1 atôme de bichlorure de mercure pour 1 atôme d'acide hydrochlorique, de telle sorte qu'en le saturant par la potasse, il fournit du quadri-chloro-hydrargirate de potassium.

2244. Le sublimé corrosif se combine aisément avec les chlorures alcalins et produit ainsi une série de chlorures doubles qui ont été découverts par Boullay et par Bonsdorf en même temps, mais que ce dernier chimiste a étudiés

avec plus de détail. Nous décrirons ici seulement ceux qui ont quelque intérêt, par leur production fréquente.

Chloro-hydrargirate de potassium. On obtient ce composé en dissolvant un atome de chlorure de potassium et un atome de sublimé corrosif dans l'eau et abandonnant la liqueur à une évaporation spontanée. Le chlorure double cristallise en grands et beaux cristaux qui sont des prismes droits rhomboïdanx. Leur couleur est d'un gris jaune très-léger. Ils sont inaltérables à l'air. Exposés au feu, ils perdent leur eau et une partie de sublimé corrosif, mais ce n'est qu'avec beaucoup de peine que l'on parvient à expulser celui-ci en totalité, tant est grande l'affinité qui unit les deux chlorures. Ce chlorure double contient :

1 at. bichlorure de mercure	62,0
1 at. chlorure de potassium	33,9
2 at. eau	4,1
	100,0

Bichloro-hydrargirate de potassium. Ce sel se prépare comme le précédent, mais au lieu d'un atome de sublimé corrosif, on en dissout deux pour chaque atome de chlorure de potassium. Par évaporation spontanée, on obtient des aiguilles en groupes étoilés. Ce sel contient :

2 at. bichlorure de mercure	74,7
1 at. chlorure de potassium	20,4
4 at. eau	4,9
	100,0

Quadri-chloro-hydrargirate de potassium. Pour le préparer, on sature de l'eau à froid de chlorure de potassium, on porte la liqueur à 50 ou 60°, et on ajoute du sublimé corrosif jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre; on filtre la liqueur chaude dans un endroit chaud, et par le plus léger refroidissement, elle se prend en masse soyeuse, asbestiforme. Ce sel est du plus beau blanc de

neige. Il peut cristalliser en prismes rhomboïdaux, mais on l'obtient difficilement à cet état. Il renferme :

4 at.	bichlorure de mercure	83,2
1 at.	chlorure de potassium	11,3
8 at.	eau.	5,5
		100,0

Bi-chloro-hydrargirate de sodium. C'est la seule combinaison de cette espèce que l'on obtienne, quelles que soient les proportions de sel marin et de sublimé corrosif que l'on emploie. Pour le préparer, on sature à froid l'eau de sel marin, et on y ajoute du sublimé corrosif jusqu'à saturation. La liqueur évaporée spontanément, fournit une masse de cristaux aiguillés, inaltérables à l'air. Quand on ajoute du sel marin à la liqueur, on obtient le même composé, mais alors, il cristallise mieux et se présente en prismes hexaèdres réguliers. Ce sel contient :

2 at.	bichlorure de mercure	74,3
1 at.	chlorure de potassium	15,9
8 at.	eau	9,8
		100,0

Les chloro-hydrargirates de lithium, de barium et de strontium sont analogues à celui de soude. Ceux de calcium et de magnésium se forment en plusieurs proportions, cristallisent très-bien, mais deviennent très-déliquescens, quand ils approchent de la neutralité.

Les chloro-hydrargirates de manganèse, de fer, de cobact et de nickel sont neutres et isomorphes. Ils cristallisent en prismes rhomboïdaux. Ils sont tous formés d'un atome de chaque chlorure et de huit atomes d'eau.

Avec le chlorure de zinc, on obtient une combinaison très-déliquescente. Avec celui de cuivre, on forme au contraire un composé permanent.

2245. *Oxichlorure de mercure.* Quand on verse avec précaution, un alcali très-délayé dans une dissolution de

sublimé corrosif, il se forme un précipité briqueté qui est l'oxichlorure de mercure. C'est en déterminant cette réaction, au moyen de l'eau de chaux que les pharmaciens préparent l'*eau phagédénique*. Un excès d'alcali décompose l'oxichlorure lui-même et ne laisse que de l'hydrate de peroxide; le précipité passe au jaune.

L'action des carbonates alcalins présente des phénomènes dignes d'attention; elle a été étudiée par Soubeiran. Les carbonates de potasse ou de soude, employés en excès, précipitent le mercure à l'état d'oxichlorure; la liqueur retient du bi-carbonate; il ne se dégage pas d'acide carbonique.

Quand on employe au contraire, un excès de sublimé corrosif, il se précipite encore de l'oxichlorure; il se produit encore du bi-carbonate, mais il se forme en même temps du chlorhydrargirate alcalin. En sorte que la liqueur, abandonnée à elle-même ou soumise à l'ébullition, fournit encore de l'oxichlorure, à mesure que l'acide carbonique se dégage et que l'alcali peut réagir sur le chlorhydragirate.

On obtient encore l'oxichlorure en faisant agir le chlore sur l'hydrate de peroxide délayé dans l'eau.

Tous ces oxichlorures sont loin de se ressembler, soit pour l'aspect, soit pour la composition. Les uns présentent une couleur briquetée, d'autres sont presque noirs. En général, ces derniers sont plus purs et présentent un aspect cristallin, tandis que les oxichlorures briquetés renferment du peroxide mélangé et offrent une apparence micacée. Pour se procurer facilement l'oxichlorure noir, cristallin, il suffit de traiter l'hydrate de deutoxide par le chlore. On peut aussi décomposer le sublimé corrosif par un excès de carbonate de potasse très-étendu d'eau en opèrant à froid.

L'oxichlorure pur contient, d'après Soubeiran,

1 at. bichlorure de mercure	29,4	4 at. mercure	87,2
3 at. peroxide de mercure	70,6	2 at. chlore	7,6
	100,0	3 at. oxigène	5,2
			100,0

Exposé au feu, il se transforme d'abord en deutoxide de mercure, oxigène, sublimé corrosif et calomel. Si on chauffe davantage, le deutoxide lui-même est décomposé.

Brômure de mercure.

2246. Il ressemble au calomel sous tous les rapports et peut s'obtenir comme lui en versant un brômure alcalin dans une dissolution de nitrate de protoxide de mercure. On obtient un précipité blanc doué des mêmes réactions que le calomel. Il contient

1 at. mercure	1265,8	72,1
1 at. brôme	489,1	27,9
	1754,9	100,0

Bibrômure de mercure.

2247. Quand on expose le mercure à l'action du brôme il se forme du bibrômure de mercure avec dégagement de chaleur, mais sans production de lumière. Ce composé est blanc, fusible, volatil, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ressemble donc beaucoup au sublimé corrosif. Il en diffère en ce que l'acide nitrique et l'acide sulfurique le décomposent à chaud et dégagent du brôme. Il renferme

1 at. mercure	1265,8	56,4
2 at. brôme	978,2	43,6
	2244,0	100,0

Iodure vert, — iodure de mercure.

2248. L'iodure de mercure a été bien défini par Boullay. Il correspond au protoxide et renferme :

1 at. mercure	1265	61,6
1 at. iode	789	38,4
	2054	100,0

Cet iodure est vert. Il n'est pas soluble dans l'eau, et présente des caractères remarquables. Mis en contact à froid avec l'acide hydriodique et les iodures basiques, il se transforme sur-le-champ en mercure très-divisé et en bi-iodure qui se dissout. Le même effet se présente, mais seulement à chaud, avec l'acide hydrochloriques et les chlorures basiques.

On obtient l'iodure vert, en précipitant une dissolution bien neutre et un peu étendue de protonitrate de mercure par un iodure alcalin. Mais par ce procédé, il est bien difficile d'éviter la formation de l'iodure jaune.

On peut le préparer au moyen du protochlorure de mercure et de l'iodure de potassium. On prend un atome de chaque, on délaie dans l'eau bouillante et on laisse digérer celle-ci jusques à parfait refroidissement; puis on décante. L'iodure ainsi préparé est pur, quand la liqueur ne contient que du chlorure de potassium. Il ne faut pas chercher à opérer par tâtonnement, car il serait difficile d'éviter un excès de l'un des deux agens, et s'il y avait du proto-chlorure de trop, il se retrouverait dans le précipité; si c'était l'iodure de potassium, il agirait sur l'iodure vert et séparerait du mercure qui resterait mélangé avec l'iodure vert non altéré.

On peut aussi opérer avec de l'acétate de protoxide et de l'iodure de potassium, en prenant un atome de chaque.

M. Berthemot conseille l'emploi d'un procédé très-simple qui consiste à triturer deux atomes de mercure avec un atome d'iode, en ayant soin d'ajouter quelques gouttes d'alcool. L'alcool s'évapore et l'on obtient de l'iodure vert très-pur.

Iodure jaune, — sesqui-iodure de mercure.

2249. Cette combinaison souvent confondue avec l'iodure

vert en a été bien distinguée par Boullay. Elle contient :

2 at. mercure	2531	51,9	1 at. iodure	2054	42
3 at. iode	2343	48,1	1 at. bi-iodure	2844	58
	4874	100,0		4898	100

On voit que ce composé peut être considéré comme un iodure salin et il en offre vraiment toutes les allures. Il prend naissance, quand on verse de l'iodure de potassium dans une dissolution acide de nitrate de protoxide de mercure. L'excès d'acide met à nu de l'iode qui, en se combinant au proto-iodure formé, le transforme en bi-iodure ou en sesqui-iodure selon les proportions. Ainsi, quand le sel est neutre, le précipité est vert ; quand il est un peu acide, il est jaune ; quand il l'est davantage, il est rouge ; et enfin quand il l'est encore plus, il y a de l'iode mis à nu et de l'iodure rouge qui apparaissent ensemble. Quand sur ces dépôts on verse un excès d'iodure de potassium, l'iode se dissout le premier, puis l'iodure rouge libre, puis l'iodure rouge contenu dans le sesqui-iodure, et alors celui-ci passe au vert ; enfin l'iodure vert lui-même est décomposé en bi-iodure et en mercure.

Quand on a des mélanges d'iodure rouge et d'iodure jaune, on enlève le premier par l'alcool qui le dissout, sans toucher à l'iodure jaune. On peut aussi se servir d'une dissolution chaude de sel marin, mais il faut opérer avec précaution, car le composé jaune pourrait se décomposer sous cette influence.

Le moyen le plus simple pour le préparer, consiste à former un sesqui-iodure de potassium et à l'employer pour précipiter du protonitrate de mercure, en laissant un léger excès de ce dernier sel et agitant la matière. On peut laver le précipité par l'alcool, pour être plus sûr du résultat.

Iodure rouge. — Bi-iodure de mercure.

2250. Ce composé remarquable peut s'obtenir directement, en triturant le mercure avec un excès d'iode et la-

vant la masse avec de l'alcool pour enlever l'iode non combiné. Mais il se prépare mieux par double décomposition, au moyen de l'iodure de potassium et du sublimé corrosif. Il se passe divers phénomènes faciles à expliquer. Quand on verse peu à peu de l'iodure de potassium dans une solution de sublimé, il se forme un précipité rouge qui se redissout par l'agitation ; c'est qu'il se produit un composé soluble de chlorure et d'iodure de mercure. En ajoutant un peu plus d'iodure, on obtient un précipité rouge pâle, permanent ; c'est encore un composé de chlorure et d'iodure, mais plus riche en iodure et insoluble. Une nouvelle addition d'iodure de potassium produit un précipité éclatant, d'un rouge vif ; c'est l'iodure rouge pur. Enfin, si on verse encore de l'iodure de potassium, le précipité se redissout et l'on obtient un iodhydrargirate de potassium.

Pour avoir l'iodure rouge pur, il faut donc employer exactement un atome de sublimé corrosif et un atome d'iodure de potassium ou bien un léger excès de ce dernier. L'iodure rouge contient

1 at. mercure	1265,8	44,5
2 at. iode	1578,3	55,5
	2844,1	100,0

Ce composé est du plus beau rouge. Il est fusible et volatil ; mais ses vapeurs se condensent en paillettes ou en poussière jaune. Celle-ci reprend au bout de quelque temps sa couleur rouge. Le moindre frottement suffit pour la lui restituer sur-le-champ. Il est très-probable que l'état jaune et l'état rouge tiennent à quelque phénomène d'isomérie qui réclame un nouvel examen. Les vapeurs de l'iodure rouge sont âcres et irritantes.

L'iodure rouge est soluble dans l'alcool, l'acide hydriodique et les iodures solubles, l'acide hydrochlorique et les chlorures solubles, et on peut l'obtenir par ces dis-

solvans, en cristaux plus ou moins volumineux. Il est alors moins altérable à la lumière.

Cet iodure n'est pas sensiblement soluble dans l'eau. Sa formation est donc une réaction propre à faire connaître les sels de deutoxide de mercure, pourvu qu'on opère avec précaution.

2251. *Hydriodate d'iodure de mercure.* Le bi-iodure de mercure se dissout facilement dans l'acide hydriodique liquide, et donne ainsi naissance à plusieurs composés. L'acide se colore en jaune.

A chaud, l'acide dissout une quantité d'iodure de mercure telle, qu'il en résulte un composé de 1 at. iodure de mercure et 2 at. acide hydriodique; en sorte que la liqueur saturée par la potasse fournirait du bi-iodhydrargirate de potassium.

Le composé obtenu à chaud, laisse déposer par le refroidissement une partie de l'iodure de mercure qu'il renferme, et si l'on ajoute de l'eau à la matière, il s'en dépose une nouvelle quantité. Par ces deux actions réunies, l'hydriodate d'iodure fait à chaud se dépouille de la moitié de son iodure, et se transforme en un composé de 1 at. d'iodure de mercure pour 4 at. d'acide hydriodique. Ce nouvel hydriodate d'iodure saturé par la potasse, fournirait l'iodhydrargirate de potassium neutre.

Il paraît même qu'il existe une combinaison intermédiaire. Ces hydriodates d'iodure peuvent s'obtenir à l'état solide par l'évaporation dans le vide sec. Ils cristallisent en longues aiguilles jaunes que l'eau décompose, en mettant l'iodure de mercure en liberté, et qu'un séjour prolongé dans le vide décompose aussi par le dégagement de l'acide hydriodique.

2252. L'iodure rouge de mercure peut se combiner avec les iodures basiques, et produit ainsi nombre de combinaisons fort remarquables qui ont été étudiées par Boullay jeune.

Tri-iodhydrargirate de potassium. C'est le sel qui se

produit, quand on fait dissoudre par une solution concentrée d'iodure de potassium autant d'iodure rouge de mercure qu'elle peut en prendre. La liqueur en dissout tant et devient si épaisse, qu'au moindre refroidissement elle se prend en masse rouge par la précipitation d'une partie de l'iodure de mercure. Le tri-sel ne peut donc exister qu'à chaud ; il est d'un jaune très-foncé ; il renferme

1 at. iodure de potassium	19,5
3 at. bi-iodure de mercure	80,5
	100,0

Bi-iodhydrargirate de potassium. En mettant à froid, dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium autant d'iodure rouge de mercure qu'elle peut en dissoudre, on obtient une liqueur fortement colorée en jaune, qui, soumise à l'évaporation spontanée dans une caisse garnie de chaux vive, donne des cristaux d'une belle couleur de soufre. Ce sont de belles aiguilles, déliquescentes à l'air humide, mais inaltérables à l'air sec. L'alcool, l'éther les dissolvent sans altération. Ce sel renferme

1 at. iodure de potassium	25,5
2 at. bi-iodure de mercure	70,3
6 at. eau	4,2
	100,0

Iodhydrargirate de potassium. Quand on dissout le bi-sel dans beaucoup d'eau, il abandonne la moitié de son iodure de mercure. La liqueur évaporée laisse une masse jaune contenant

1 at. iodure de potassium	42
1 at. bi-iodure de mercure	58
	100

2253. Il existe trois combinaisons analogues et que l'on prépare de la même manière pour les iodures de barium, de strontium, de calcium, de magnesium, de zinc, de

fer, etc. Il en est de même avec l'hydriodate d'ammoniaque.

Le bi-iodure de mercure paraît capable de s'unir aux chlorures alcalins ; mais la combinaison est éphémère. Elle n'existe qu'à chaud, et se détruit par le refroidissement, l'iodure de mercure se précipitant tout entier. Ces réactions découvertes et étudiées par Boullay jeune, qui a cru pouvoir les considérer comme donnant naissance à des combinaisons réelles, ont été présentées par Bonsdorff sous un autre point de vue. Ce dernier n'y voit qu'un phénomène de dissolution.

Il me paraît que Bonsdorff n'a pas tenu assez compte du fait cité par Boullay, qui est décisif dans la question. Le proto-iodure de mercure mis en contact à chaud avec les dissolutions des chlorures alcalins se transforme en bi-iodure qui se dissout et en mercure qui se dépose. Est-il bien probable qu'une réaction aussi forte soit due à un simple phénomène de dissolution et si l'on veut admettre qu'il en est ainsi, comment distinguera-t-on l'acte de dissolution d'une véritable réaction chimique ?

Quoi qu'il en soit, 5 at. de chlorure de potassium en dissolution bouillante, dissolvent 1 at. de bi-iodure de mercure.

Le sublimé corrosif dissout abondamment à chaud du bi-iodure, et quand la liqueur est saturée de ce dernier, et qu'on la laisse refroidir, il se forme un précipité jaune qui renferme 1 at. d'iodure pour 1 at. de chlorure. Ce composé est peu stable ; il se transforme bientôt en iodure et en chlorure qui se séparent.

L'acide hydrochlorique dissout aussi, et surtout à chaud, le bi-iodure de mercure.

Protosulfure de mercure.

2254. Il y a deux sulfures de mercure. Le protosulfure n'est pas plus permanent que le protoxide. On l'obtient en triturant à froid le soufre avec du mercure humecté. Il se

forme avec dégagement d'hydrogène sulfuré qui provient du gaz hydrogène que le soufre contient toujours et qu'il abandonne quand il se combine avec les métaux.

Ce sulfure est noir. Chauffé ou même exposé à la lumière, il passe à l'état de deutosulfure et abandonne du mercure métallique.

Pour avoir le protosulfure pur, on peut décomposer un sel de protoxide par l'hydrogène sulfuré. Il se produit un précipité noir, pesant, qui est du protosulfure pur. Mais ce précipité est peu stable et se transforme facilement en deutosulfure et en mercure métallique.

Le protosulfure de mercure préparé en traitant le protochlorure de mercure par l'acide hydrosulfurique est d'un beau noir. Chauffé, il se transforme en mercure et en cinabre. Il fournit en outre des traces de gaz hydrosulfurique. Lorsqu'on le comprime entre deux corps durs, il s'y développe des globules de mercure; il se comporte en cela comme le protoxide.

Ce sulfure contient

2 at. mercure	2531,6	92,64
1 at. soufre	402,3	7,36
	2933,9	100,00

Deutosulfure de mercure. Cinabre.

2255. Le deutosulfure de mercure ou cinabre est d'une belle couleur rouge. Lorsqu'il est en poudre fine, il prend le nom de vermillon; il est d'un rouge très-vif. En masse, il est d'un violet foncé. Il est insoluble dans l'eau, infusible et indécomposable par la chaleur. Il se volatilise à une température voisine de la chaleur rouge. Ses vapeurs condensées, forment des masses composées d'aiguilles hexaèdres. Le grillage le décompose facilement. Il se transforme en s'enflammant en gaz sulfureux et en mercure métallique.

Il est réduit par beaucoup de corps, même par l'hy-

drogène et par le charbon. Il est réduit, par voie sèche, par les alcalis et les terres alcalines. Il n'est pas facilement attaquable par les acides. L'acide nitrique lui-même ne l'attaque pas; mais l'eau régale le dissout bien. Il correspond au deutoxide.

Le cinabre contient

1 at. mercure	1265,8	86,3
1 at. soufre	201,1	13,7
	1466,9	100,0

Il se prépare directement par voie sèche, en chauffant le soufre et le mercure à une température ménagée. On l'obtient aussi, par voie humide, quand on chauffe la dissolution d'un sulfure alcalin avec du soufre et du mercure.

Le premier de ces procédés donne le *cinabre* proprement dit; au moyen du second, on prépare le *vermillon*.

2256. Pour se procurer le cinabre, on employait autrefois en Hollande un procédé que Ruikert et Payssé ont décrit avec soin. Il est peu probable qu'on y ait fait de notables modifications.

On prépare d'abord de l'*éthiops minéral*, en mêlant ensemble 150 livres de soufre et 1080 livres de mercure pur. On a beaucoup varié sur les doses de soufre et de mercure, à une époque où l'on ne connaissait pas la composition du cinabre. Aujourd'hui, on sait que pour 150 livres de soufre, il en faudrait au plus 950 de mercure. Ainsi, le dosage employé en Hollande était mauvais et péchait par un excès notable de mercure.

On facilite la formation de l'éthiops en exposant ensuite ce mélange à un feu modéré dans une chaudière de fer plate et polie, d'un pied de profondeur sur deux pieds et demi de diamètre; sa forme est celle d'une machine à chocolat. Il faut éviter avec soin que la température ne soit portée trop haut. Le mercure et le soufre se combineraient alors vivement, et il en résulterait une véritable

explosion à cause de la grande masse des matières employées. Cet accident n'arrive jamais, parce qu'il y a loin de la température nécessaire pour faciliter la formation de l'éthiops à celle qui peut déterminer cette combinaison vive.

On broie ce sulfure de mercure noir ainsi préparé, afin d'en remplir facilement de petits flacons de terre, de la contenance de 24 onces d'eau ou environ, et on emplit d'avance trente à quarante de ces flacons pour s'en servir dans la sublimation.

Celle-ci se fait au moyen de trois grands pots ou vaisseaux sublimatoires faits d'argile et de sable très-pur; ces vases sont enduits d'avance d'une couche de lut, afin qu'elle ait acquis la plus grande sécheresse, quand on veut s'en servir. On pose ces vases sur trois fourneaux garnis de cercles de fer et adossés contre une voute élevée et capable de résister au feu. Les vaisseaux sublimatoires peuvent être de diverses grandeurs. Les fourneaux sont construits de manière que la flamme circule librement et qu'elle entoure les vaisseaux aux deux tiers de leur hauteur. Les vases sublimatoires sont quelquefois en fonte; mais on les fait plus ordinairement encore de deux pièces, l'une en terre qui forme le fond du vaisseau; c'est celle qui est chauffée. L'autre en fonte qui est lutée sur la précédente fait l'office de condenseur et reçoit le produit sublimé. L'orifice de cette dernière se bouche, comme à l'ordinaire, à l'aide d'une plaque en fonte.

Lorsque les vaisseaux sublimatoires sont posés sur leurs fourneaux, on y allume le soir un feu modéré, que l'on augmente jusqu'à faire rougir les vaisseaux. A Amsterdam, on se sert de tourbe pour ce travail. Lorsque les vaisseaux sont rouges, on verse dans le premier un flacon d'éthiops, ensuite dans le second, puis dans le troisième; on peut dans la suite en verser deux, trois et peut-être davantage à la fois; cela dépend de la plus ou moins forte

inflammation du sulfure de mercure après son introduction dans les pots.

La flamme s'en élève quelquefois à quatre et même six pieds de hauteur. Lorsqu'elle est un peu diminuée, on recouvre l'ouverture des vaisseaux avec une plaque de fer d'un pied carré et d'un pouce et demi d'épaisseur qui s'y applique parfaitement. La couleur de la flamme varie; elle est d'un blanc éblouissant au commencement de la réaction, puis elle devient verte, violette, et enfin bleue. Alors on ferme le pot avec sa plaque de fonte. Cette soudaine inflammation, qui se répète à chaque charge, est due à la combinaison vive du mercure et du soufre, et à l'élévation subite de température qui en est la conséquence. Il y a donc tout à coup dégagement d'hydrogène sulfuré, de soufre en vapeur et de sulfure de mercure. Ces divers corps viennent brûler au contact de l'air et produisent la flamme observée. L'analyse de ce phénomène explique la nécessité où l'on est d'introduire la matière par portions. On porte ainsi en trente-quatre heures dans les trois pots toute la matière préparée, ce qui fait pour chaque pot 360 livres de mercure et 50 de soufre, en tout 410 livres.

Toute la matière une fois introduite, on continue le feu dans un juste degré, et on le laisse éteindre, lorsque tout est sublimé, ce qui exige trente-six heures de travail en tout. On reconnaît si le feu est trop fort ou trop faible, par la flamme qui s'élève, lorsqu'on ôte le couvercle de fer; dans le premier cas, la flamme surpasse le vaisseau de quelques pieds; dans l'autre, elle ne paraît pas ou ne fait que toucher faiblement l'ouverture des pots. Le degré de feu est juste, si en enlevant le couvercle on voit paraître vivement la flamme, sans qu'elle s'élève cependant à plus de trois ou quatre pouces au dessous de l'ouverture. Cette flamme est due simplement aux vapeurs de sulfure de mercure qui viennent brûler au contact de l'air. Il ne faut

pas la confondre avec celle qui se produit au moment de la charge.

Dans ces dernières trente-six heures, on remue tous les quarts d'heure ou demi-heure la masse avec un triangle de fer pour en accélérer la sublimation. Les ouvriers s'y prennent avec tant de hardiesse, que l'on croirait qu'ils vont enfoncer les pots.

Après que tout est refroidi, on retire les vaisseaux avec les cercles de fer, qui empêchent qu'ils ne crèvent, et on les casse. On trouve dans chaque pot environ 380 livres de cinabre sublimé. Paissé estime que la perte est d'environ 10 pour 100, ce qui correspond à l'excès de mercure employé dans le dosage suivi en Hollande. On pourrait certainement atténuer ou même annuler cette perte en augmentant la quantité de soufre, mais il faudrait éviter la présence d'un excès de soufre qui altère la beauté de la couleur.

Il ne s'attache point de sulfure de mercure sublimé aux plaques de fer, puisqu'on les ôte continuellement, excepté vers la fin de l'opération, où l'on ne touche plus aux vaisseaux. Ces plaques ne souffrent pas le moindre dommage.

On peut employer des pots plus petits. Il y a des fabriques dans lesquelles on ne produit que cent livres de cinabre par pot.

Le pain de cinabre obtenu présente autant de couches qu'il s'est fait de chargemens. On peut voir d'après cela que les pains du commerce qui offrent ordinairement trois couches, proviennent de sublimations où l'on a introduit la matière en trois charges principales, chacune d'elles formée de plusieurs charges partielles.

Quelquefois on ajoute à l'éthiops minéral 5 pour 100 de plomb au commencement de sa trituration. Cette addition a évidemment pour objet de s'emparer d'une portion du soufre qu'on emploie alors en excès. Cette addition paraît

peu nécessaire. Néanmoins, il faudrait se rendre compte de ses effets par des essais bien dirigés avant de prononcer.

Quand on a obtenu le cinabre sublimé, on le broie sous des meules avec de l'eau pendant très-long-temps. Il faut employer de l'eau pure, de l'eau de pluie par exemple. On sépare ensuite par décantation des vermillons de diverses qualités. On n'en obtient pas moins de vingt-quatre nuances.

Le vermillon se livre au commerce dans des sacs de peau.

Quoiqu'on prolonge et qu'on répète même plusieurs fois le broyage du vermillon ainsi préparé, jamais on ne parvient à lui donner l'éclat du vermillon de la Chine. On a prétendu qu'on pouvait y parvenir en l'arrosant d'acide nitrique et le lavant ensuite. On s'est servi dans le même but d'urine et même d'eau pure. Il paraît qu'en humectant simplement le vermillon et le laissant long-temps exposé à l'influence de l'eau, sa couleur s'avive d'elle-même.

Tous ces moyens et beaucoup d'autres qui ont été vainement essayés, n'ont servi qu'à montrer qu'il existe une différence radicale entre les procédés employés en Chine et ceux qui précèdent et qui sont les seuls que l'on ait connus en Europe pendant long-temps. Depuis quelques années, on a trouvé le moyen de fabriquer du vermillon par voie humide qui ne le cède en rien aux plus beaux produits de la Chine. C'est une industrie naturalisée maintenant en France.

2257. Kirchoff a indiqué le premier, un procédé capable de donner naissance au cinabre par voie humide. Il paraît incontestable que le vermillon de la Chine est obtenu par un moyen analogue au sien. M. Brunner a soumis dernièrement la préparation du vermillon par le procédé de Kirchoff à une suite d'expériences intéressantes.

Le vermillon s'obtient en faisant réagir à doses convenables le mercure, la potasse, le soufre et l'eau. On triture

d'abord à froid le soufre avec le mercure pour former un éthiops minéral. De petites quantités exigent au moins trois heures de trituration ; pour quelques livres de matière, il ne faut pas moins d'un jour entier. Quand la masse est devenue homogène, on y ajoute la dissolution de potasse, en continuant toujours la trituration. On chauffe ce mélange dans des vases de fer. On remue constamment d'abord, puis seulement de temps en temps. Il faut maintenir la température à 55°, autant que possible, et rajouter de l'eau à mesure qu'il s'en perd par l'évaporation, afin de maintenir constamment la même quantité de liquide.

Au bout de quelques heures, le mélange qui était noir commence à prendre une teinte brune rougeâtre ; il faut alors user des plus grandes précautions et ramener la température à 45°. Si le liquide prenait une consistance gélatineuse, on ajouterait de l'eau. Le mélange de soufre et de mercure doit toujours conserver une forme pulvérulente dans le liquide. La couleur prend une nuance rouge de plus en plus vive, et cet effet se manifeste quelquefois avec une promptitude étonnante. Quand on est satisfait du ton auquel elle est parvenue, on enlève le vase de dessus le feu et on le maintient pendant quelques heures à une chaleur douce.

Enfin, on lave le vermillon par décantation et on en sépare ainsi les portions de mercure métallique qui pourraient s'y trouver mélangées. Si on veut avoir un beau vermillon, le mercure, la potasse et le soufre doivent être fort purs.

Les proportions de vermillon obtenues varient avec le dosage des matières. M. Kirchoff a fait quelques essais à cet égard, mais les résultats suivans observés par M. Brunner sont bien plus complets. Il a toujours employé 300 parties de mercure et 400 ou 450 parties d'eau,

Soufre.	Potasse.	Vermillon obtenu.
114	75	330
115	75	331
120	120	321
150	152	282,5
120	180	245
100	180	244
60	180	142

Les premières proportions sont donc les meilleures; les dernières, qui sont celles de Kirchoff, sont les moins bonnes. C'est qu'en effet il se produit alors un sulfure double de potassium et de mercure peu connu.

La théorie de cette préparation est loin d'être claire. On peut supposer qu'il se forme un sulfure de potassium et de mercure qui serait détruit à la longue, à mesure que l'oxigène de l'air agirait sur le sulfure de potassium lui-même. Il est possible qu'il se produise de l'hyposulfite de mercure, qui sous la même influence se transformerait en sulfure de mercure et en sulfate de potasse. Voici du reste les réactions qui peuvent donner du vermillon.

Le sulfure de potasse et le mercure en fournissent, mais il n'est pas beau. L'oxide rouge de mercure, le calomel, le turbith minéral, le mercure soluble d'Hahnemann, traités par le sulfure de potassium ou l'hydrosulfate d'ammoniaque, en fournissent tous également bien.

Le cinabre ou plutôt le vermillon du commerce est souvent falsifié par du minium, du colcothar, de la brique pilée, du sang-dragon et du réalgar ou sulfure d'arsenic. La présence des trois premières substances se reconnaît par la distillation. Cependant, le minium réagit sur le sulfure de mercure et en décompose une partie. Il reste donc alors du sulfure de plomb. Le sang-dragon étant soluble dans l'alcool, on peut le séparer en faisant bouillir le cinabre avec de l'alcool. Le réalgar est plus difficile

à reconnaître. On s'assure de sa présence par l'odeur de la vapeur qui se dégage en grillant le cinabre. Pour le doser, il faut traiter le mélange au creuset par du carbonate de soude et un excès de nitre. Le mercure se dégage; le soufre est converti en sulfate et l'arsenic en arséniate. On dissout le résidu dans l'eau, on le rend acide par l'acide hydrochlorique et on en précipite l'arsenic au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré.

2258. Le sulfure de mercure est la seule espèce minérale fournie par ce métal qui ait quelque importance. Les autres se trouvent toujours en petite quantité et dans les mêmes gisemens. On ne rencontre ce minérai dans les terrains primitifs qu'en petite quantité et dans des circonstances rares. Les mines exploitées se trouvent toutes dans les terrains secondaires, c'est-à-dire dans le schiste bitumineux, dans le calcaire compacte et même dans des terrains argileux.

Le sulfure de mercure est souvent cristallisé en prismes hexaèdres d'un beau rouge. On le rencontre aussi en masses amorphes, en masses fibreuses ou en poussière fine, tapissant les cavités des roches qui lui servent de gangue. Souvent aussi, il est disséminé dans des masses bitumineuses ou argileuses comme à Ydria. Le mercure sulfuré renferme de l'alumine, du cuivre pyriteux et de la pyrite de fer. Ce minerai est facile à analyser; on distille en vase clos et on recueille les produits volatils; on obtient ainsi du mercure et du sulfure de mercure. Il ne reste dans la cornue que le cuivre, le fer unis au soufre et l'alumine. On prend une autre portion de la substance, que l'on traite par l'eau régale. On étend ensuite d'eau et on dose le soufre à l'état d'acide sulfurique. Le résidu insoluble renferme l'argile, le charbon provenant du schiste bitumineux, et du soufre que l'on dose en faisant détonner la masse avec un excès de nitre pour transformer ce soufre en sulfate de potasse. La dissolution dans l'eau régale con-

tient le cuivre, le fer et le mercure, qui se séparent ensuite par les moyens qui seront indiqués plus loin.

2259. *Chlorosulfure de mercure.* Lorsqu'on fait passer un courant d'acide hydrosulfurique dans une dissolution de sublimé corrosif, il se forme d'abord un précipité blanc. En prolongeant l'action il devient noir, et consiste alors en bi-sulfure de mercure. M. Guibourt et M. Rose ont examiné le précipité blanc, et le regardent comme une combinaison de mercure, de chlore et de soufre, c'est-à-dire comme un chlorosulfure de mercure.

Le précipité blanc obtenu avec le perchlorure de mercure en excès, est formé de

3 at. mercure	81,80	ou bien	1 at. bichlorure.
2 at. chlore	9,53		2 at. bisulfure.
2 at. soufre	8,67		
	100,00		

Ce composé, préparé en faisant passer de l'acide hydrosulfurique dans une dissolution de perchlorure de mercure, reste long-temps en suspension, et forme une émulsion qu'on ne peut filtrer que difficilement. On peut l'obtenir directement, en faisant bouillir du sulfure noir de mercure encore humide avec un excès de perchlorure de mercure. En peu de temps, la combinaison s'opère. L'affinité du sulfure pour le chlorure est si grande, qu'en faisant bouillir un excès de sulfure de mercure avec une dissolution faible de sublimé corrosif, il ne reste rien dans la liqueur.

Cet oxichlorure peut être desséché sans altération; exposé à l'action de la chaleur, il est décomposé, et fournit un sublimé de perchlorure de mercure. Le sulfure de mercure se volatilise un peu plus tard. Ce composé est insoluble dans les acides, même concentrés; mais il est vivement attaqué par l'eau régale. Le chlore le transforme en chlorure de soufre et en perchlorure de mercure. Les

alcalis le rendent peu à peu noir, même lorsqu'ils sont carbonatés ; il se forme un chlorure alcalin et du deutoxide de mercure qui reste mélangé avec le sulfure.

Brómosulfure de mercure. Il est d'un blanc un peu jaunâtre ; la chaleur le décompose en brômure de mercure qui se volatilise le premier, et en sulfure de mercure qui se sublime après. Il est composé de 1 at. de bibromure et de 2 at. de sulfure de mercure.

Iodosulfure de mercure. Le bi-iodure de mercure traité par l'acide hydrosulfurique donne un composé analogue. On obtient un précipité jaune, qui reste en suspension et se laisse séparer aisément de l'iodure en excès. La chaleur le décompose en iodure rouge et en sulfure de mercure.

Fluosulfure de mercure. Le perfluorure de mercure se comporte de la même manière avec l'acide hydrosulfurique. En traitant par cet acide une dissolution de peroxide de mercure dans l'acide hydrofluorique, on obtient un précipité blanc qui se distingue essentiellement des composés analogues qu'on vient de décrire, en ce qu'il est décomposé par l'eau bouillante ; il reste du sulfure noir de mercure, et l'eau dissout du perfluorure de mercure qui se décompose partiellement en se dissolvant. L'acide sulfurique concentré en dégage de l'acide hydrofluorique au moyen de la chaleur. Il contient 1 at. de bifluorure pour 2 at. de sulfure de mercure.

Séléniure de mercure.

2260. Les séléniures sont analogues aux sulfures. Le sélénium et le mercure se combinent facilement. Le deutoséléniure est métallique, blanc-d'argent ; il se sublime facilement et se condense en dendrites blanches.

Le mercure séléniuré se rencontre dans la nature ; il est rare et mêlé avec le plomb séléniuré.

Phosphure de mercure.

2261. Le mercure et le phosphore ne peuvent pas s'unir directement, mais le phosphore agit sur le peroxide de mercure par l'intermède de l'eau et à l'aide de la chaleur. Il se produit un phosphate et un phosphure. Celui-ci forme une masse tenace, noire, qu'on peut couper au couteau. Il est très-fusible et se décompose par la chaleur, en phosphore et en mercure.

L'histoire du phosphure de mercure laisse, comme on voit, beaucoup à désirer. Quel est le produit des réactions de l'hydrogène phosphoré sur le bichlorure de mercure? Ce produit, qui est de couleur orangée, ne peut être qu'un phosphure au maximum; mais ses propriétés mériteraient un examen attentif, car il prend naissance dans beaucoup d'occasions. D'ailleurs, on produirait divers phosphures par des réactions analogues.

Arséniure de mercure.

2262. L'arséniure de mercure est encore moins connu que le phosphure. On sait que l'arsenic est dissous par le mercure et qu'il en résulte une espèce d'amalgame gris. Mais on obtiendrait sans doute d'autres résultats si on procédait par la réaction de l'hydrogène arseniqué et des chlorures de mercure.

Hydrures ammoniacaux de mercure.

2263. La formation de ces composés mérite une attention particulière à cause des conséquences remarquables que l'on a le droit d'en tirer. A l'époque où Davy venait d'établir que la potasse et la soude étaient de simples oxides décomposables par la pile, Berzélius et Pontin pensant qu'il pourrait en être de même de l'ammoniaque, soumirent des sels ammoniacaux à l'action de la pile en ayant

soin de placer du mercure au pole négatif de celle-ci. Par le fait, leur conjecture se trouva presque confirmée, puisqu'ils obtinrent un produit solide ou butyreux, cristallisable, doué de l'éclat métallique au plus haut degré et bien plus volumineux que le mercure employé. Ce produit offrait donc tous les caractères d'un amalgame; mais on a fait d'inutiles efforts pour en séparer le prétendu métal de l'ammoniaque, que Berzélius désigne sous le nom d'*ammonium*. Tous les procédés que l'on met en usage pour isoler l'ammonium, fournissent de l'hydrogène et de l'ammoniaque simplement. Cependant l'analogie de propriétés entre ce produit et un amalgame ordinaire est telle que les hypothèses les plus hardies y trouvent un séduisant appui. Celles qui ont été faites sur sa nature peuvent se réduire à quatre.

Gay-Lussac et Thénard le considèrent comme un composé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque. C'est l'expression du fait, sans hypothèse, car ce sont là les élémens dans lesquels il se transforme.

On peut admettre qu'il est formé d'azoture et d'hydrure de mercure. Comme la proportion d'azote et d'hydrogène est très-faible, on concevra facilement que le composé puisse jouir de l'éclat métallique, et des autres propriétés des alliages, en se rappelant que les fontes, les aciers qui sont dans le même cas renferment bien plus de carbone et de silicium; en se rappelant surtout, que l'azoture de fer et celui de cuivre qui peuvent contenir 8 ou 10 centièmes d'azote, possèdent toutefois l'éclat métallique. J'avoue, pour mon compte, que les expériences de M. Despretz sur les azotures métalliques et la comparaison avec les carbures et les siliciures de fer qui, autrefois, ne s'était pas offerte à mon esprit, changent maintenant beaucoup ma manière de voir sur ces composés, en leur ôtant ce que leur nature et leur apparence métallique pouvaient offrir d'extraordinaire.

M. Ampère considère ces amalgames comme de vérita-

bles alliages, mais suivant lui, c'est l'hydrogène et l'ammoniaque, qui, en se combinant, produisent un métal. Cette hypothèse serait celle à laquelle on serait conduit par la théorie phlogistique.

Berzélius enfin, penche pour une autre opinion déduite logiquement de ce qui a lieu dans la décomposition des oxides, par la pile. Ici l'eau se décompose, son hydrogène réduit l'oxide, et le métal se rassemble au pôle négatif. De même, l'eau se décomposerait, son hydrogène réduirait l'azote qui serait alors un véritable oxide métallique, et le radical de l'azote s'unirait au mercure et à l'hydrogène pour former l'amalgame. La différence essentielle consiste donc en ce que l'*ammonium* de Berzélius serait un métal composé, conformément aux vues de la théorie phlogistique, du radical de l'azote et d'hydrogène.

Comme toutes ces hypothèses s'accordent avec le peu de faits que l'on possède sur ces hydrures, on peut choisir; mais il serait bien important de soumettre ces corps à un examen plus approfondi.

L'hydrure ammoniacal de mercure s'obtient en mettant du mercure dans une capsule de verre, le recouvrant d'une dissolution d'ammoniaque et plongeant le pôle négatif d'une bonne pile dans le mercure. Bientôt, celui-ci se gonfle, s'épaissit comme du beurre, devient d'un blanc d'argent, et ces modifications ne s'arrêtent que lorsqu'il a augmenté cinq ou six fois de volume. Cette substance refroidie à zéro, cristallise en cubes volumineux. Abandonnée à elle-même, elle se détruit rapidement et se transforme en mercure, ammoniaque et hydrogène. Ces deux derniers corps forment à peine 0,0007, du poids du mercure. Gay-Lussac et Thénard en ont retiré pour un volume de mercure liquide, 3,47 d'hydrogène, 4,22 d'ammoniaque gazeux. Cette détermination diffère de la suivante pour le rapport des deux gaz.

Davy, cherchant à se procurer un hydrure ammoniacal

sans le secours de la pile, pensa qu'il suffisait d'allier au mercure un métal capable de décomposer l'eau. Il fit donc un amalgame de potassium et le plaça dans une capsule de sel ammoniac humecté. On peut aussi le mettre dans une dissolution saturée de sel ammoniac. L'amalgame se gonfle bientôt et augmente souvent de vingt ou trente fois son volume primitif. L'augmentation est bien plus considérable encore, quand on combine les deux procédés, c'est-à dire, quand on plonge le pôle négatif d'une bonne pile dans l'amalgame de potassium mis en rapport avec une solution de sel ammoniac. L'amalgame prend alors un volume qui est au moins cent fois plus grand que le volume primitif.

On obtient ainsi une substance brillante, épaisse, d'une densité si faible, qu'elle est plus légère que l'eau quand elle est bien préparée, plus stable que la précédente, mais susceptible de se décomposer néanmoins sous l'influence de l'eau, de l'air, des acides, du mercure et même par la simple agitation. Elle peut se conserver quelque temps sous le naphte. Elle se transforme toujours en ammoniaque, hydrogène et mercure. Gay-Lussac et Thénard ont vu que l'ammoniaque et l'hydrogène s'en séparaient dans le rapport de 14 : 10. Quand à leur quantité absolue, elle doit varier singulièrement, suivant que le composé est plus ou moins bien préparé. On n'a pas examiné la combinaison saturée, celle qui se forme par le double concours de la pile et du potassium. Son étude pourrait jeter une lumière nouvelle sur ces combinaisons bizarres.

Ammoniure de mercure.

2264. L'ammoniure de mercure ou mercure fulminant, s'obtient en faisant digérer de l'ammoniaque sur le deutoxide de mercure hydraté. Celui-ci blanchit et il se forme un ammoniure de mercure insoluble dans l'eau. Suivant

M. Guibourt, l'ammoniaque renferme dans cette combinaison l'hydrogène nécessaire pour former de l'eau avec l'oxigène de l'oxide de mercure. Cet ammoniure détone facilement par le choc, il perd cette propriété à la longue. Chauffé brusquement, il décrépite. Chauffé très-doucement, il se décompose sans détonation. Le même composé s'obtient en versant de l'ammoniaque dans le sublimé corrosif et ajoutant ensuite de la potasse caustique en excès.

L'ammoniure de mercure laisse dégager beaucoup d'ammoniaque quand on l'expose à l'action de la chaleur. Une autre portion de l'alcali se décompose et donne naissance à de l'eau. 100 parties de peroxide de mercure fournissent 114,7 d'ammoniure de mercure.

Amalgames.

2265. Les amalgames sont décomposés par la chaleur; plusieurs sont fusibles à la température ordinaire. Ils sont plus ou moins solubles dans le mercure. Lorsque le mercure est souillé par ces amalgames de métaux, il fait la queue, c'est-à-dire, qu'il ne peut plus se disséminer en globules ronds. Quand on le fait tomber en pluie sur un corps poli, les gouttelettes prennent alors la forme de larmes; elles ont une queue et sont allongées. Beaucoup de ces amalgames peuvent cristalliser. Quelques-uns d'entre eux sont remarquablement fusibles. Le mercure peut absorber beaucoup de bismuth, sans cesser d'être liquide, et il peut ensuite dissoudre beaucoup de plomb sans perdre sa liquidité.

Voici quelques observations de M. Kupper sur la densité de l'amalgame de plomb. Elles font faites à 17°. Le mercure et le plomb ayant pour densités respectives 13,5569 et 11,330. Les résultats sont ramenés au vide.

	Densité observée.	Id. calcul.	Rapport.
1 *vol.* plomb, 4 *vol.* mercure	13,158	13,112	1,0035
1 *vol.* plomb, 3 *vol.* mercure	13,040	13,000	1,0030
1 *vol.* plomb, 2 *vol.* mercure	12,865	12,815	1,0039

En général, l'amalgame se contracte donc et la moindre contraction ou du moins un des minimums paraît se trouver près de l'alliage formé d'un volume de plomb pour trois volumes de mercure. Mais il est bien difficile de croire qu'on puisse prendre une idée nette de ces phénomènes, au moyen de trois observations seulement, et je suis disposé à penser qu'en étudiant l'intervalle qui sépare le second et le troisième terme, on trouverait des résultats intéressans.

Voici quelques résultats du même physicien sur l'amalgame d'étain; la densité de l'étain étant représentée par 7,291, celle du mercure par 13,5569; les observations faites 17° et les résultats réduits au vide.

	Densité observée.	Id. calcul.	Rapport.
3 at. étain, 1 at. mercure	8,822	8,763	1,0066
2 at. étain, 1 at. mercure	9,318	9,266	1,0057
1 at. étain, 1 at. mercure	10,345	10,295	1,0048
1 *vol.* étain, 1 *vol.* mercure	10,473	10,424	1,0047
1 at. étain, 2 at. mercure	11,382	11,348	1,0029
1 *vol.* étain, 2 *vol.* mercure	11,465	11,468	1,0000
1 *vol.* étain, 3 *vol.* mercure	12,026	11,990	1,0029

Le mercure et l'étain éprouvent donc en géneral une contraction considérable en s'amalgamant. Il est fâcheux que ces expériences n'aient pas été dirigées de manière à faire connaître le point où la contraction est à son maximum. Quant à la circonstanee que présente l'alliage formé d'un volume d'étain pour deux volumes de mercure, je pense que cet accident changerait d'aspect, si la série, à laquelle appartiennent les trois derniers termes, était connue par un plus grand nombre de faits.

Sels de mercure.

2266. Rien de plus facile à caractériser que les sels de mercure. Mis en contact avec une lame de cuivre, ils forment un dépôt de mercure métallique sur la surface de la lame de cuivre employée. Ceux qui sont insolubles dans l'eau peuvent se dissoudre dans l'acide nitrique, et la liqueur essayée par le cuivre donne alors la réaction du mercure.

Quand on fait bouillir un sel de mercure avec du protochlorure d'étain et de l'acide hydrochlorique, il est toujours décomposé. Le mercure devient libre et se dépose en globules distincts.

Il est facile d'ailleurs de distinguer les sels de protoxide et les sels de deutoxide.

Les sels de mercure à base de deutoxide sont nombreux : il y a des sous-sels, des sels neutres et des sur-sels, et, de plus, il y a des sels doubles ammoniacaux. Les sels solubles sont incolores, ceux qui sont insolubles sont incolores ou colorés en jaune clair. Tous se subliment à une température peu élevée ou sont décomposés par la chaleur. Les alcalis fixes y forment un précipité jaune qui est de l'hydrate de deutoxide. L'ammoniaque les précipite en blanc. Le protochlorure d'étain en excès en précipite le mercure métallique. Les dissolutions de mercure précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré en excès ; les hydrosulfates les précipitent aussi en noir, quand ils sont en excès. Les cyano-ferrures précipitent en blanc. Les chlorures alcalins ne précipitent pas les sels de deutoxide.

L'iodure de potassium les précipite en rouge éclatant. Ce précipité est soluble dans un excès d'iodure de potassium.

Les sels de mercure à base de protoxide ont à peu près les mêmes caractères physiques que les sels de deutoxide. Les alcalis fixes les décomposent et en précipitent de l'hydrate de protoxide qui est noir. L'ammoniaque les précipite aussi en noir ; ce n'est pas du protoxide, mais

bien le composé connu sous le nom de mercure soluble de Hahnemann qui se précipite. L'hydrogène sulfuré, les hydrosulfates y forment des précipités noirs qui sont du protosulfure de mercure très-divisé. L'acide hydrochlorique, les chlorures alcalins y forment un précipité blanc, insoluble dans l'ammoniaque et passant au noir quand il est mis en contact avec ce réactif; c'est du protochlorure de mercure. L'iodure de potassium y forme un précipité verdâtre ou jaune qui se décompose sous l'influence d'un excès d'iodure de potassium, en une poudre grise qui est du mercure très-divisé, et en iodure rouge de mercure qui se dissout dans l'iodure de potassium. Le chrômate de potasse les précipite en rouge; c'est du chrômate de protoxide qui se forme et dont la nuance est fort belle, quand on a soin de maintenir les liqueurs acides.

Les dissolutions de mercure dans les oxacides se comportent avec l'acide hydrosulfurique comme les combinaisons du mercure avec le chlore, le brôme et l'iode. Les précipités blancs que l'on obtient sont formés de sulfure de mercure et du sel de mercure employé.

Sulfates de mercure.

2267. Il existe plusieurs sulfates de mercure. Le mercure traité par l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, forme un protosulfate peu soluble dans l'eau.

Si on chauffe le mercure avec un excès d'acide concentré et bouillant, il se forme au contraire du deutosulfate soluble dans l'eau, mais décomposable par l'eau froide en sous-sulfate peu coloré; l'eau bouillante y fait un précipité jaune, que l'on considère comme un sous-sulfate et qui est nommé turbith minéral.

Le deuto-sulfate chauffé avec de l'eau et du mercure se change en protosulfate; le deuto-sulfate forme avec l'ammoniaque un sulfate double.

Protonitrate de mercure.

2268. Le protonitrate de mercure peut cristalliser; il s'obtient en traitant le mercure en excès par l'acide nitrique. Ce nitrate cristallisé étant traité par l'eau froide, il se précipite un sous-nitrate, et il reste du nitrate acide de mercure en dissolution. Ce sous-nitrate est blanc. Le nitrate de protoxide de mercure est peu permanent; il se convertit facilement, sinon en totalité, du moins en partie, en nitrate de deutoxide.

On se sert du proto-nitrate de mercure pour doser l'acide hydrochlorique, ou le chlore des chlorures solubles qui sont précipités par ce réactif. Il se forme du protochlorure de mercure tout-à-fait insoluble.

Le nitrate neutre contient

1 at. protoxide de mercure	2631,6	74,54
1 at. acide nitrique	677,0	19,09
4 at. eau	225,0	6,37
	3533,6	100,00

Nitrate sesqui-basique de protoxide de mercure. On l'obtient de la même dissolution que le nitrate neutre, pourvu qu'on ait soin d'y entretenir un excès de mercure. Il est formé de

3 at. protoxide de mercure	7894,8	82,40
2 at. acide nitrique	1354,0	14,08
6 at. eau	337,5	3,52
	9586,3	100,00

Donovan admet deux autres combinaisons basiques; il obtient la première en traitant le nitrate neutre par l'eau froide, et la seconde en le traitant par l'eau bouillante. Mais comme on peut obtenir, par de longs lavages à l'eau chaude, du protoxide pur, il est évident que ces poudres diversement colorées sont des mélanges de combinaisons basiques, et non des composés définis.

Mercure soluble de Hahneman. Sous ce nom, les pharmaciens désignent le précipité qui se forme quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de nitrate de protoxide de mercure. Il se produit un dépôt gris, qui n'est autre chose qu'un sel double.

La meilleure manière de préparer ce sel est de prendre du nitrate de protoxide de mercure pur, de le dissoudre dans l'eau aiguisée d'acide nitrique, et d'ajouter une dissolution très-étendue d'ammoniaque : il se fait un précipité d'un gris noir.

Si on ajoute plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour former ce sel double, le précipité est changé en une poudre grise très-pesante, qui renferme beaucoup de mercure et un peu de peroxide. La liqueur contient un sous-sel de peroxide et d'ammoniaque dissous à la faveur de l'ammoniaque en excès. Ces phénomènes sont dus à l'action de l'ammoniaque qui tend à mettre le protoxide en liberté ; à l'instabilité de ce dernier qui tend à se transformer en peroxide et en mercure, et enfin à la solubilité du sous-nitrate de peroxide et d'ammoniaque dans l'ammoniaque.

Mitscherlich jeune a trouvé pour la composition de ce sel

3 at. peroxide de mercure	88,95
4 at. ammoniaque	2,46
1 at. acide nitrique	7,32
	98,73

Composition qui peut se représenter par 1 atome de nitrate d'ammoniaque et 3 atomes de protoxide de mercure.

D'après Soubeiran, la production du mercure soluble d'Hahnemann offre des phénomènes différens. Quand on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans du proto-nitrate de mercure, on obtient un précipité gris noir qui consiste en sous-nitrate de protoxide ; mais dès que la liqueur renferme du nitrate d'ammoniaque, le précipité

passe au blanc et consiste alors en sous-nitrate ammoniaco-mercuriel. En sorte que le mercure soluble renferme un mélange variable de ces deux sels, car leur proportion est subordonnée à l'acidité de la liqueur. En isolant le sel ammoniacal du sous-nitrate, on trouve pour la composition du premier.

4 at.	protoxide de mercure	92,2
4 at.	ammoniaque	1,9
1 at.	acide nitrique	5,9
		100,0

C'est-à-dire un atome de nitrate d'ammoniaque et 4 de protoxide.

Ce résultat est bien plus vraisemblable que celui de Mitscherlich, car il donne la composition d'un nitrate quinti-basique, état de saturation auquel les sous-nitrates tendent à passer.

Deutonitrate de mercure.

2269. Le deuto-nitrate de mercure a des propriétés correspondantes à celles du protonitrate. Évaporé, il cristallise; mais les cristaux qu'il forme sont un sous-nitrate. On le prépare en traitant le mercure par un excès d'acide nitrique; il donne avec l'ammoniaque un sel blanc grisâtre comme le protoxide; chauffé presque au rouge, il se décompose en acide nitreux et oxigène, et il reste de l'oxide rouge de mercure.

Traité par l'eau, il donne un sel acide soluble et un sel basique insoluble; mais par de nombreuses lotions à l'eau bouillante, le sel insoluble perd tout son acide. La potasse en précipite de l'hydrate de protoxide en poudre jaune; l'ammoniaque y forme un précipité blanc. Les cristaux de ce nitrate, triturés avec du sel marin et de l'eau, donnent une poudre rouge insoluble, et l'eau tient en dissolution du perchlorure. Il résulte de cette expérience que les cristaux sont un sel basique.

En mêlant du perchlorure de mercure avec du nitrate d'argent, on obtient un nitrate neutre qu'on ne peut amener à cristallisation.

Le nitrate de peroxide de mercure neutre contiendrait

1 at. peroxide de mercure	1365,8	66,85
1 at. acide nitrique	677,0	33,15
	2042,8	100,00

Le nitrate de peroxide que l'on peut obtenir cristallisé renferme

2 at. peroxide	2731,6	75,9
1 at. acide	677,0	18,9
4 at. eau	225,0	5,2
	3633,6	100,0

Quant on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de nitrate de peroxide de mercure, il se forme un précipité blanc-gris qui passerait au noir si le gaz était employé en excès. Ce précipité s'altère par des lavages très-nombreux et passe au jaune. La chaleur le décompose; on obtient du mercure, peu de sulfure de mercure, des vapeurs nitreuses et de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique concentré est sans action sur lui, même au moyen de l'ébullition. Les alcalis le rendent jaune à froid, puis peu à peu noir; à chaud il devient noir instantanément. Il renferme

2 at. bisulfure de mercure	58,95
1 at. nitrate de peroxide de mercure	41,05
	100,00

Cette combinaison est remarquable en ce qu'elle contient du nitrate neutre et anhydre de peroxide de mercure, que l'on n'a pu obtenir à l'état isolé.

Sous-nitrate de peroxide de mercure et d'ammoniaque.

On l'obtient en précipitant le nitrate de peroxide de

mercure par l'ammoniaque. Mitscherlich jeune a analysé ce sel et a trouvé la composition suivante :

3 at.	peroxide de mercure	81,53
8 at.	ammoniaque	4,68
2 at.	acide nitrique	14,33
		100,54

Composition qui peut être représentée par 2 atomes de nitrate d'ammoniaque et 3 de peroxide de mercure.

Soubeiran, qui a aussi fait l'analyse de ce sel, trouve que c'est un nitrate quinti-basique formé de

4 at.	peroxide de mercure	86
1 at.	nitrate d'ammoniaque	14
		100

Ce résultat est bien plus probable que le précédent.

Si, en précipitant le nitrate de peroxide de mercure, on met un excès d'ammoniaque, une portion du précipité blanc se redissout, et quelque temps après de petits cristaux se déposent. La solubilité du précipité est beaucoup augmentée par un mélange d'ammoniaque et de nitrate d'ammoniaque. Par l'évaporation de l'ammoniaque, il se dépose des cristaux d'une couleur jaunâtre, qui sont très-peu solubles et ne se laissent décomposer que par un très-petit nombre de corps. L'acide nitrique n'en dissout qu'une petite quantité ; l'acide sulfurique et la plupart des alcalis ne les attaquent pas. La baryte ne les décompose qu'en partie et très-difficilement. L'acide hydrochlorique et le sulfure de barium les décomposent au contraire très-facilement. Ils sont composés de :

2 at.	peroxide de mercure	75,22
4 at.	ammoniaque	5,80
1 at.	acide nitrique	18,12
		99,14

Ou de 1 atome de nitrate d'ammonaque et de 2 de peroxide.

Chrômate de protoxide de mercure.

2270. Le chrômate de protoxide de mercure s'obtient par double décomposition au moyen du chrômate de potasse et du protonitrate de mercure. Le précipité est rouge-orangé, très-beau quand la dissolution est acide, mais alors il reste du chrômate de mercure en dissolution. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Le chrômate de protoxide de mercure se prépare pour obtenir l'oxide de chrôme pur, parce qu'il se décompose facilement au feu en mercure, oxigène et protoxide de chrôme.

ANALYSE DES MATIÈRES MERCURIFÈRES.

2271. La propriété qu'a le mercure de se sublimer facilement, et de former des composés très-réductibles, rend son dosage facile par sublimation. Il se condense en poudre grise, qui se réunit bientôt en globules et prend l'aspect métallique; on le dose aussi quelquefois par voie humide en le précipitant par les métaux; mais il se forme souvent des amalgames, si ce n'est avec le fer. La présence du mercure dans un composé se reconnaît facilement. On chauffe au rouge la matière seule ou mêlée avec son poids de fer en limaille, et le mercure se vaporise toujours à l'état métallique. Si on reçoit les vapeurs sur une lame d'or, il s'amalgame, surtout en chauffant légèrement la lame, qui prend ainsi une couleur blanche pour peu qu'il se soit condensé de mercure à sa surface.

On dose presque toujours maintenant le mercure à l'état métallique par le procédé de Zaboada, en mettant à profit la réaction que le protochlorure d'étain exerce sur ses dissolutions. Après avoir dissous le mercure, on fait bouillir la liqueur qui le contient avec du protochlorure d'étain et de l'acide hydrochlorique. Il se forme un précipité gris qui se rassemble en mercure coulant,

Par ce procédé très-simple, le mercure peut être séparé de toutes les substances avec lesquelles on le rencontre. S'il se précipitait d'autres métaux en même temps que lui, on aurait recours à une simple distillation pour les séparer.

Quand on essaie des liqueurs qui renferment le mercure à l'état de protoxide, on peut se contenter de les précipiter au moyen du sel marin qui transforme le mercure en protochlorure insoluble. Mais il faut éviter la présence d'un excès de sel marin, car il pourrait se décomposer une partie du protochlorure formé. Celui-ci passe sous l'influence des chlorures alcalins et sous celle de l'acide hydrochlorique à l'état de mercure métallique et de sublimé corrosif. En ayant soin d'écarter cette cause d'erreur, le procédé devient exact. Le protochlorure qui se dépose est anhydre, et il suffit de le sécher à 100°.

L'essai des mines de mercure par voie sèche ne présente aucune difficulté.

Les minérais de mercure renferment ce métal à l'état natif ou à l'état de sulfure. Le premier cas est rare; le second est plus ordinaire. Dans tous les cas, l'essai par voie sèche est très-facile à faire; il suffit de ramener le mercure à l'état métallique et de l'isoler par distillation. Le sulfure est volatil par lui-même, réductible par le charbon et par plusieurs métaux. Les carbonates alcalins le décomposent complètement.

La distillation des minérais de mercure peut se faire dans une cornue de terre ou de verre à long col. On y met un poids connu de minérai et on chauffe. Tout le mercure est volatilisé en rosée; on coupe le col de la cornue et on le pèse; on ôte le mercure et on pèse le col de nouveau. D'ailleurs, on adapte un récipient à la cornue et on peut faire plonger le col de la cornue dans l'eau. Quand on opère sur une grande quantité, on fait arriver le col de la cornue dans un ballon plongeant dans l'eau. On met de

l'eau dans le ballon et on adapte un nouet de linge au col de la cornue ; le mercure se rassemble en gouttelettes dans le nouet.

Quand on traite des minérais sulfureux pour doser le mercure qu'ils renferment, on se sert de carbonates alcalins, de chaux vive ou de fer. On pourrait aussi décomposer le sulfure par le charbon ; ce moyen est employé en grand. Mais lorsqu'on chauffe ce mélange, il ne se décompose pas toujours entièrement, et on obtient un mélange de mercure et de sulfure. Avec le fer, la décomposition a lieu à une basse température. Il faut employer au moins 25 de fer pour 100. Il vaut mieux même en employer un peu plus. On le prend toujours en limaille très-fine, afin d'éviter de chauffer trop long-temps. On chauffe le mélange ; le mercure se volatilise et il reste du sulfure de fer. Le carbonate de soude opère aussi la décomposition complète, mais il attaque les cornues. La chaux caustique est employée avec avantage. Le carbonate de chaux n'est pas d'un emploi aussi sûr, parce qu'il faut chauffer trop long-temps avant que la réaction ait lieu. Il peut se volatiliser du sulfure de mercure non décomposé. On prend 25 de chaux et 12 à 15 de charbon pour 100 de sulfure ; on chauffe le mélange qui se transforme en mercure et en sulfure de calcium.

Quand on veut faire l'essai d'un minérai de mercure pour cinabre, on le distille sans addition dans une cornue de grès. Le cinabre se dépose dans le col ; on coupe le col de la cornue, qui doit être long. Il faut chauffer fortement la voute de la cornue pour que le cinabre ne s'y dépose pas. Les minérais de mercure ne donnent pas toujours la quantité totale de cinabre qu'ils renferment. Il se dégage souvent du mercure métallique, quand le minérai est bitumineux. Mais il est presque toujours facile de doser le sulfure de mercure, quand il ne se trouve qu'avec des matières fixes.

CHAPITRE XXI.

ARGENT; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2272. L'argent, un des métaux les plus anciennement connus, est aussi l'un des plus beaux; il est d'un blanc très-éclatant et prend un très-beau poli. Sa dureté est intermédiaire entre celle du cuivre et celle de l'or. Pour sa malléabilité et sa ductilité, il se range après l'or. Il perd de sa tenacité par l'écrouissage: on la lui rend en le chauffant. Sa densité varie depuis 10,4, qui est celle de l'argent fondu, jusqu'à 10,61, qui est celle de l'argent écroui. Il acquiert de la densité par le battage. Il est très-fusible, et sa fusion a lieu vers 20 pyrométriques. Il est volatil, mais très-peu. Lorsqu'on le fond à vase ouvert, il se volatilise en partie; car les suies de la cheminée en renferment. Chauffé au chalumeau à gaz, l'argent répand des fumées qui sont verdâtres. Il paraît que ces vapeurs renferment aussi de l'argent oxidé. En vase clos, l'argent ne se sublime pas d'une manière sensible. Fondu et lentement refroidi, il cristallise, et en décantant la partie liquide, on met à nu des cristaux en pyramides quadrangulaires. L'argent ne forme qu'un oxide. Il paraît cependant qu'il existe un sous-oxide. L'argent est très-peu oxidable; et si l'argent poli se ternit à l'air, au bout d'un certain temps, c'est qu'il se couvre d'une pellicule de sulfure.

L'argent fondu absorbe de l'oxigène, qu'il perd ensuite en se refroidissant. Quand on plonge l'argent en fusion dans l'eau, il se dégage de l'oxigène. La présence d'un peu de cuivre lui fait perdre cette propriété.

L'argent ne décompose jamais l'eau, à quelque température que ce soit. Les acides oxigénans l'oxident; l'acide nitrique agit sur lui avec beaucoup d'énergie, et le dissout avec dégagement de gaz nitreux. Si l'acide est concentré,

l'action est très-vive. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas du tout; concentré et bouillant, il dissout l'argent avec production d'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque pas; l'acide arsenique peut le dissoudre, en se convertissant en acide arsénieux. L'acide hydrochlorique concentré et bouillant l'attaque un peu. L'eau régale l'attaque très-facilement et le convertit en chlorure d'argent. Le mélange d'acide hydrochlorique et arsenique agit vivement sur l'argent; il se forme du chlorure d'argent et il se dégage de l'arsenic métallique. Les acides végétaux n'attaquent pas l'argent.

Les alcalis n'attaquent l'argent que très-faiblement. Toutefois, quand on fond de la potasse caustique dans un creuset d'argent, elle se charge à la fois d'oxide d'argent et de parcelles d'argent métallique. Mais ce phénomène est limité. Les oxides de plomb, le deutoxide de cuivre, l'oxide de manganèse l'attaquent. Le soufre s'y combine facilement.

L'hydrogène sulfuré est décomposé par l'argent; les hydrosulfates simples n'agissent pas sur lui, mais il est attaqué par les polysulfures qu'il ramène à l'état de sulfures simples aussi bien par voie humide que par voie sèche. On obtient un sulfure d'argent combiné avec le sulfure alcalin; l'argent réduit plus complètement les polysulfures par voie sèche que par voie humide.

L'argent se trouve dans la nature à l'état natif ou à l'état d'alliage avec l'or, mais il se rencontre souvent aussi à l'état de sulfure combiné ou mêlé avec un assez grand nombre de sulfures métalliques.

Parmi ces sulfures on distingue l'argent rouge qui comprend deux espèces, l'une est un sulfure d'argent et d'antimoine, l'autre un sulfure d'argent et d'arsenic.

Le mercure argental, l'argent gris, l'argent muriaté, l'argent telluré, le sulfure double d'argent et de cuivre, l'argent iodûré, l'argent sélénié, le tellure graphique qui

renferme de l'argent, la galène argentifère, sont encore des minérais d'argent plus ou moins rares.

Le mercure, le bismuth, l'arsenic natifs en renferment quelquefois. On en trouve dans les argiles ferrugineuses qui renferment du cobalt et du nickel.

Oxide d'argent.

2273. L'oxide d'argent est vert olive, insipide, sensiblement soluble dans l'eau. Avant la chaleur rouge, il est complètement réduit. C'est une base forte qui est susceptible de se combiner avec tous les acides et de former des sels neutres et même des sels alcalins aux papiers réactifs.

L'oxide d'argent renferme

1 at. argent	1351,6	93,11
1 at. oxigène	100,0	6,89
	1451,6	100,00

L'oxide d'argent se réduit, quand il reste long-temps à la lumière et noircit, parce que, dans cette circonstance, l'argent qui devient libre est très-divisé. L'oxide d'argent ne se combine pas avec les alcalis fixes, mais il se dissout bien dans l'ammoniaque; il est réduit par tous les combustibles, et par la plupart des métaux. Il est difficile de l'obtenir pur, parce qu'il se décompose à la lumière. L'argent est oxidé par certains oxides; le deutoxide de cuivre l'attaque facilement, et il se fait une combinaison de protoxide de cuivre et d'oxide d'argent qui ne se réduit pas par la chaleur. Le minium, le peroxide de manganèse peuvent encore oxider l'argent. Il résulte de ces propriétés que lorsqu'on chauffe au contact de l'air l'alliage d'argent et de cuivre, il se produit deux oxides qui se combinent.

L'oxide d'argent se combine avec l'eau et forme un hydrate noir qu'on obtient en précipitant un sel d'argent par un alcali fixe. Il est facilement décomposé et perd presque en même temps son eau et son oxigène. Quand on veut en extraire l'oxide pur, il faut user de grandes pré-

cautions. Après l'avoir lavé avec soin, on le chauffe à une température ménagée, seulement suffisante pour chasser l'eau de l'hydrate.

Chlorure d'argent.

2274. Le chlorure d'argent, obtenu par voie humide, est blanc, caillebоté, très-dense; il s'altère rapidement à la lumière solaire directe et même à la lumière diffuse, et devient violet par la réduction d'une petite quantité d'argent. Il se dégage du chlore, et il se forme un sous-chlorure violet en quantité excessivement faible. En traitant ce chlorure par l'ammoniaque, le chlorure violet se transforme en chlorure ordinaire qui se dissout et en métal très-divisé qui se précipite. Dans les analyses, on pourrait craindre que cet altération ne causât quelque erreur notable sur le dosage de l'argent ou sur celui du chlore, mais il est facile de s'assurer que pour du chlorure d'argent même très-coloré, l'argent laissé par l'ammoniaque est en quantité extrêmement petite, et que l'altération qui a fourni le sous-chlorure dont il provient ne peut nuire à l'exactitude des analyses.

Le chlorure d'argent est insoluble dans l'eau et dans les acides, excepté dans l'acide hydrochlorique concentré qui en dissout beaucoup. L'acide sulfurique concentré et bouillant le décompose, mais difficilement, et cette réaction ne devient sensible qu'autant qu'elle est répétée plusieurs fois, ce qui exige des décantations fréquentes. Il est soluble dans l'ammoniaque; il est indécomposable par la chaleur; il fond à environ 260°. Refroidi lentement, il se prend en masse semi-ductile qui ressemble à de la corne, ce qui l'a fait nommer par les anciens chimistes *lune cornée*. Ce chlorure fondu traverse facilement les creusets de terre; il se vaporise en le chauffant à vase ouvert.

Le charbon bien pur ne réduit pas ce chlorure; l'hydrogène le réduit facilement, même à la température ordinaire, pourvu qu'il soit mis en rapport avec lui, à l'état

naissant. Le charbon décompose complètement ce chlorure sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau; il se forme du gaz hydrochlorique et il reste de l'argent réduit. Le charbon ordinaire réduit quelquefois le chlorure d'argent, mais il ne le réduit que parce qu'il renferme de l'hydrogène.

Beaucoup de métaux réduisent le chlorure d'argent; les alcalis fixes et les carbonates alcalins le décomposent par voie sèche.

Lorsque ce chlorure a été fondu, il est encore très-soluble dans l'ammoniaque; il s'y dissout instantanément, quand il est hydraté. La dissolution du chlorure d'argent dans l'ammoniaque est incolore, et lorsqu'on l'expose à l'air, le chlorure d'argent s'en sépare promptement en cristallisant en prismes incolores transparens. Lorsqu'on l'évapore à l'ébullition, il se dépose une combinaison d'argent fulminant en écailles opalines. On obtient un précipité de chlorure d'argent, en saturant l'ammoniaque par un acide.

Le chlorure d'argent se dissout, dans les hyposulfites, par voie humide, et forme des sels doubles.

Le chlorure d'argent peut se dissoudre dans les chlorures alcalins et forme ainsi des chlorures doubles, qui sont peu connus. Il faut prendre garde à cette circonstance dans les analyses. Mais comme ces chlorures doubles sont décomposés par l'eau, et surtout par l'eau chargée d'acide nitrique, il suffit d'opérer la précipitation dans des liqueurs étendues et acides pour éviter toute erreur.

Le chlorure d'argent renferme

1 at.	argent	1351,6	75,33
2 at.	chlore	442,6	24,67
		1794,2	100,00

Pour réduire le chlorure d'argent, on le fond ordinairement avec le carbonate de potasse. D'abord on sèche le chlorure d'argent, puis on le traite au creuset par le

carbonate de potasse, et l'argent est complètement réduit en culot et en grenailles adhérentes au creuset. Si le mélange n'était pas intime, le chlorure traverserait le creuset; pour éviter toute perte, on imbibe le creuset d'huile et on le saupoudre de sous-carbonate de soude, avant d'y introduire le mélange.

Dans les fabriques, on réduit le chlorure d'argent par la chaux caustique, ou la moitié de son poids de carbonate de chaux. On peut employer 20 pour 100 de chaux et 4 de charbon : le charbon n'est pas nécessaire, mais l'opération se fait plus promptement.

Le chlorure d'argent est encore réduit par le zinc ou par l'hydrogène naissant que celui-ci peut produire. Pour opérer cette réduction, on met le chlorure et le zinc en limaille dans de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique. Le zinc se dissout, et il reste de l'argent qui est réduit par l'hydrogène naissant. Cet argent qui est très-pur garde la forme du morceau de chlorure. Le fer peut remplacer le zinc, et même à la rigueur, l'eau n'a pas besoin d'être acidulée.

Le chlorure d'argent est assez commun dans les mines d'argent; il est disséminé dans les argiles ferrugineuses; il cristallise en cubes. On en trouve en quantité plus ou moins notable dans presque toutes les mines d'argent. Il est identique avec le chlorure artificiel. On l'analyse très-facilement. Pour le séparer des argiles qui en renferment, on les traite par l'ammoniaque concentré un peu chaud qui dissout le chlorure. On sature la dissolution par l'acide nitrique et le chlorure d'argent se précipite. On peut aussi traiter le minérai par voie sèche par le flux noir ou par un carbonate alcalin dans une cornue ou dans un creuset. Mais alors le chlore passe dans la scorie, et l'argent se réduit. La première méthode est plus avantageuse, en ce qu'elle permet de distinguer entre plusieurs minérais d'argent tout ce qui se trouve à l'état de chlorure.

Brômure d'argent.

2275. Il ressemble parfaitement au chlorure d'argent. Comme lui, il est insoluble, fusible, indécomposable au feu et soluble dans l'ammoniaque. Il forme aussi un précipité caillebоté, mais sa couleur jaune serin permet de le distinguer du chlorure d'argent quand on soumet les deux corps à une comparaison attentive. L'acide sulfurique agit à peine sur lui, même à l'ébullition. L'acide nitrique ne l'altère pas, même quand il est concentré et bouillant.

Ce brômure contient

1 at. argent	1351,6	58
2 at. brôme	978,3	42
	2329,9	100

Comme le chlore, le brôme et l'iode se rencontrent souvent ensemble, et que ces trois corps à l'état de combinaison avec les métaux alcalins, donnent des précipités tout-à-fait insolubles avec les sels d'argent, on a recours à cette précipitation pour analyser le mélange. Le chlorure, le brômure et l'iodure d'argent étant bien lavés et encore humides, on les met en contact avec un grand excès d'ammoniaque qui dissout le chlorure et le brômure et qui laisse l'iodure d'argent.

L'iodure séparé, on sature la liqueur par l'acide nitrique et on précipite ainsi le chlorure et le brômure que l'on lave bien, pour sécher et peser le mélange. Son poids étant connu, on le réduit par l'hydrogène et on pèse l'argent qui en provient. Le poids total et celui de l'argent étant connus, on en déduit le poids du brôme et de l'iode par un calcul très-simple.

Appelons m le poids de deux atomes de brôme, n celui de deux atomes de chlore, p celui d'un atome d'argent, a la quantité d'argent trouvée dans l'analyse, b le poids

du mélange, x le poids du brôme et y celui du chlore, on aura

$$x = \frac{m(p(b-a)-an)}{p(m-n)}$$
$$y = b - a - x,$$

Par ce moyen, qui est généralement applicable, du reste, à toutes les questions de ce genre, on peut, dans ce cas particulier, faire l'analyse à un millième près, sans difficulté.

Iodure d'argent.

2276. L'iodure d'argent est analogue au chlorure; mais il est insoluble dans l'ammoniaque, ou du moins il exige environ 2500 fois son poids d'ammoniaque pour se dissoudre. On met à profit cette propriété pour séparer le chlorure et l'iodure d'argent et par conséquent pour séparer le chlore de l'iode.

L'iodure d'argent est d'un jaune pâle; il se colore bien moins facilement sous l'influence de la lumière que le chlorure. Il entre aisément en fusion et se colore alors en rouge foncé; mais par le refroidissement, il repasse au jaune et se présente en une masse opaque et grenue. L'acide sulfurique concentré le rend noir, en mettant de l'iode en liberté, mais par une affusion d'eau froide, l'iodure se reforme sur-le-champ.

Il y a quelques années, on ne connaissait pas d'autres gisemens d'iode que ceux dans lesquels on trouve des iodures associés au sel marin. Aussi, la découverte d'un iodure d'argent natif, qui est due à Vauquelin, fut-elle remarquée avec un vif intérêt.

L'argent ioduré se trouve aux environs de Mexico; il est blanc, lamelleux. C'est un mélange de carbonate de chaux, d'argent natif, de sulfure de plomb et d'iodure d'argent; pour l'analyser on traite par l'acide acétique pour dissoudre le carbonate de chaux; puis par l'acide

nitrique on dissout l'argent natif et le sulfure de plomb ; l'iodure d'argent reste mêlé avec du sulfate de plomb. On l'analyse par le chlore en le fondant dans un courant de ce gaz sec. Il se transforme en chlorure d'argent et en chlorure d'iode qui se volatilise.

Sulfure d'argent.

2277. Le sulfure d'argent est gris de plomb, un peu ductile, très-fusible et susceptible de cristalliser par refroidissement ; il a l'éclat métallique ; il est assez mou pour qu'on puisse le couper au couteau et assez ductile pour prendre une empreinte délicate sous le balancier. Sa densité est égale à 7,2.

Il n'est pas décomposé par la chaleur comme l'oxide, mais il est transformé par le grillage en gaz sulfureux et argent pur. Il est réduit par beaucoup de métaux, comme le fer, le plomb, le cuivre, et en général par tous ceux qui réduisent l'oxide. Les acides agissent sur lui comme sur l'argent. L'acide hydrochlorique concentré et bouillant le décompose même ; il se produit du chlorure d'argent et de l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène peut le réduire. Il peut se combiner avec un grand nombre de sulfures métalliques ; il s'unit aux sulfures alcalins par voie sèche et donne un produit rougeâtre qui ressemble au sulfure double d'alcali et d'antimoine.

Il renferme

1 at. argent	1351,6	87,05
1 at. soufre	201,1	12,95
	1552,7	100,00

Comme l'argent peut enlever le soufre à l'hydrosulfaté sulfuré d'ammoniaque, les ustensiles d'argent noircissent quand ils sont exposés aux vapeurs d'hydrosulfate d'ammoniaque. De même, les objets d'argent qui tombent dans les latrines s'y convertissent en sulfure d'argent. Les œufs qu'on remue avec une cuiller d'argent pendant leur cuis-

són la noircissent aussi, surtout si les œufs sont un peu avancés.

Il suffit même de conserver long-temps l'argent au contact de l'air pour qu'il prenne une teinte sombre qui passe de plus en plus au noir. Ordinairement, on enlève ce sulfure d'argent par des moyens purement mécaniques; mais quand il forme des piqûres épaisses, on a besoin d'avoir recours à des moyens chimiques. On peut traiter les objets par l'acide hydrochlorique bouillant. M. Berzélius recommande de les soumettre simplement à l'action d'une dissolution de caméléon minéral.

Le sulfure d'argent joue un rôle dans la fabrication des *nielles*, gravures sur argent, dont les creux sont remplis d'une pâte formée de soufre, de plomb et d'antimoine. En passant la pièce au feu, il se forme des sulfures de plomb et d'antimoine; il se produit aussi du sulfure d'argent qui se fixe d'une manière durable dans les creux de la gravure. La fabrication des nielles, fort en vogue autrefois en Italie, reparaît aujourd'hui en Europe comme un art nouveau. C'est une industrie d'origine orientale.

Argent rouge.

2278. On désigne sous ce nom une mine d'argent très-importante, car il n'y a pour ainsi dire aucune mine d'argent qui n'en contienne. Le type de la mine d'argent rouge est un sulfantimoniure d'argent formé de

3 at. argent	58,9	1 at. sulfure d'antimoine.
2 at. antimoine	23,4	3 at. sulfure d'argent.
6 at. soufre	17,7	
	100,0	

Mais bien que la plupart des variétés puissent être rapportées à ce type, il est évident qu'il en est de très-distinctes. Proust en a rencontré qui ne contenaient pas de sulfure d'antimoine, mais du sulfure d'arsenic. Le sulfure d'ar-

gent peut aussi sans doute être remplacé partiellement par d'autres sulfures. Il faut dire aussi que les anciennes analyses de l'argent rouge ne peuvent plus fournir de renseignemens d'une exactitude suffisante. Pour les faire aujourd'hui, on emploirait le chlore et les matières seraient alors dosées avec la plus rigoureuse précision. En effet, la mine pulvérisée et soumise à l'action d'un courant de chlore sec donnerait des chlorures de soufre et d'antimoine, qui seraient reçus dans l'eau, et du chlorure d'argent fixe qui resterait comme résidu avec la gangue. Ce résidu, traité par l'ammoniaque, céderait tout son chlorure d'argent que que l'on doserait ainsi facilement. La liqueur contenant le soufre et l'antimoine, étant filtrée et sursaturée de chlore, on doserait par les sels de barite, l'acide sulfurique qu'elle pourrait renfermer. Le mélange de soufre et d'oxide d'antimoine serait exposé à l'action d'un courant d'hydrogène au rouge sombre, et l'antimoine resterait pur. En faisant passer l'hydrogène dans une solution de cuivre, on obtiendrait du sulfure de cuivre qui représenterait le reste du soufre.

L'argent rouge a pour forme primitive un rhomboïde obtus; il est fragile, à cassure vitreuse; sa couleur varie du noir rougeâtre au rouge vif, mais sa poussière est toujours d'un rouge cramoisi. Il est translucide; sa densité varie de 5,5 à 5,8. Par le grillage, il donne du gaz sulfureux, de l'oxide d'antimoine, et laisse l'argent pur. Quand il contient de l'arsenic, il exhale au chalumeau l'odeur alliacée.

Séléniure d'argent.

2279. L'argent est noirci par les vapeurs du sélénium; si on le chauffe avec un excès de ce dernier, il y a dégagement de chaleur, et il se produit une masse très-fusible dont on peut chasser l'excès de sélénium par la distillation. Le composé est gris et fusible bien au dessous du rouge. Il est un peu ductile. Au chalumeau, il perd une portion de

son sélénium, et devient moins fusible, plus ductile, se laisse beaucoup aplatir; mais il se casse enfin, et fait voir des surfaces feuilletées.

Lorsqu'on précipite une dissolution d'argent par le gaz hydrogène sélénié on obtient un précipité noir, qui, en séchant passe au gris foncé. Ce séléniure demande pour sa fusion une chaleur rouge, ne donne point de sélénium par la distillation et laisse après son refroidissement un bouton argentin. Chauffé au chalumeau, il perd peu de son sélénium.

Ces circonstances paraissent prouver, que l'argent peut se combiner avec le sélénium en deux proportions différentes, qui, toutes les deux, se conservent à un feu rouge et dans des vaisseaux fermés. Le séléniure au *maximum*, est beaucoup plus fusible que celui au minimum; il perd son excès de sélénium par le grillage et laisse le séléniure au minimum, qui se forme aussi par le gaz hydrogène sélénié.

L'argent ne peut-être privé de sélénium par la fusion, ni avec du borax, ni avec de l'alcali. Quand on chauffe le séléniure d'argent avec du fer, il se combine avec lui et la masse entre en fusion à une température peu élevée. La combinaison triple est cassante, et sa cassure est grenue, d'une couleur grise-jaunâtre foncée. Fondue avec du borax, celui-ci dissout le fer et le sélénium, et laisse un bouton d'argent pur.

Le séléniure d'argent peut-être dissous par de l'acide nitrique bouillant. Le liquide dépose, à mesure qu'il se refroidit, de petits cristaux de sélénite d'argent. Si on verse de l'eau froide dans la dissolution le sélénite se précipite sous la forme d'une poudre blanche.

Phosphure d'argent.

2280. L'histoire de ce composé prouve qu'il n'est pas de recherche si ingrate qui ne puisse conduire à la décou-

verte de quelque principe scientifique important, quand on observe avec le soin convenable. Certes, il y a peu de résultats aussi monotones que ceux que Pelletier père a obtenus en essayant de phosphurer les métaux, mais ses observations sur la phosphuration de l'argent lui ont offert une circonstance bien digne d'attention.

Quand on fait rougir de l'argent, qu'on projette ensuite dans le creuset des fragmens de phosphore, les deux corps se combinent et le phosphure entre en fusion. On ajoute du phosphore à saturation, et, quand le phosphure paraît en fonte tranquille, on retire le creuset du feu. Si on observe la matière avec attention, on verra qu'au moment où elle se solidifie, il s'en dégage tout d'un coup une grande quantité de phosphore qui brûle avec une extrême vivacité. La surface du phosphure devient mamelonnée. L'argent absorbe donc à chaud plus de phosphore qu'il n'en peut retenir à froid. Si on rapproche ce phénomène de celui que présente ce même métal avec l'oxigène, on sera convaincu que l'argent et d'autres métaux sans doute, acquièrent par la chaleur des propriétés électriques ou chimiques bien différentes de celles qu'ils présentent à froid.

On ne connaît pas la composition du phosphure d'argent qui se forme à chaud. Celui qu'on obtient après le refroïdissement contient

2 at. argent	2702	87,3
1 at. phosphore	392	12,7
	3094	100,0

Ce phosphure est grenu, cristallin, blanc, cassant, se laisse entamer au couteau et donne un bouton d'argent très-pur, quand on le passe à la coupelle.

Arséniure d'argent.

2281. L'arséniure d'argent est blanc-jaunâtre, fragile. Soumis à l'action de la chaleur, il peut perdre une partie

de son arsenic, mais il reste toujours un sous-arséniure indécomposable au feu. Il est entièrement décomposé par le grillage. Cet arséniure s'obtient directement par voie sèche. L'arséniure d'argent se rencontre dans la nature.

Argent fulminant.

2282. Ce composé remarquable découvert par Berthollet, s'obtient toujours quand on met en présence l'ammoniaque et l'oxide d'argent. Ordinairement, on le prépare en mettant un peu d'hydrate d'argent dans un verre de montre, versant par dessus quelques gouttes d'ammoniaque caustique, et abandonnant la matière à l'évaporation spontanée. L'oxide d'argent devient noir, prend une apparence micacée, et adhère fortement au verre. Quand le produit est sec, il détonne avec une extrême violence au moindre contact. Il peut aussi détonner sous l'eau, moins facilement, mais encore assez, pour qu'il soit nécessaire de le manier avec précaution.

Une méthode plus expéditive consiste à verser de l'ammoniaque dans un sel d'argent, puis de la potasse. On obtient pour précipité l'ammoniure lui-même. On le lave par décantation, et quand il est pur, on le distribue par petites portions sur du papier joseph. On le laisse sécher ensuite.

L'argent fulminant est une des poudres les plus détonantes que l'on connaisse; aussi, faut-il se garder d'en conserver, de l'introduire dans des flacons, de le broyer, et, pour mieux dire, d'y toucher une fois qu'il est sec, si ce n'est pour le faire détoner.

L'argent fulminant est soluble dans l'ammoniaque; par l'évaporation spontanée, il se dépose en pellicules noires et brillantes.

Les acides se comportent avec l'argent fulminant comme avec le platine fulminant. Les expériences de

Davy sur ce dernier ont été parfaitement confirmées par celles de M. Sérullas sur l'argent fulminant lui-même. L'acide hydrochlorique le convertit, tout d'un coup, en chlorure d'argent et hydrochlorate d'ammoniaque ; l'hydrogène sulfuré en sulfure d'argent et hydrosulfate d'ammoniaque ; l'acide sulfurique en sulfate d'argent et d'ammoniaque ; mais avec ce dernier acide, il se dégage de l'azote.

Reste à décider si l'argent fulminant est un azoture simple ou un azoture ammoniacal ; car le dégagement d'azote qui a lieu avec l'acide sulfurique ne permet guère de le regarder comme un ammoniure. Il suffirait pour décider la question, de voir combien un poids connu d'argent fulminant donne de chlorure d'argent et d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Sels d'argent.

2283. Les sels d'argent sont incolores, soit qu'on les considère à l'état de dissolution, soit qu'on les prenne à l'état solide, pourvu qu'ils soient neutres et que l'acide lui-même ne soit pas coloré. Les sels d'argent avec excès de base sont toujours colorés ; ils sont jaunâtres. Il y a des sels solubles parfaitement neutres. Ils sont en partie réductibles par la lumière. Tous ceux qui sont insolubles sont réductibles par cet agent. L'oxide se réduit, et l'argent divisé donne une couleur noire ; tous le sont par la chaleur et par les corps combustibles.

Tous les sels d'argent précipitent par l'acide hydrochlorique et les chlorures, et non par les chlorates. Le chlore les précipite en partie. Il se forme un chlorure qui se précipite ; il se dégage de l'oxigène ou bien il se produit un chlorate qui reste en dissolution. Les alcalis fixes précipitent l'argent à l'état d'hydrate brun. Les carbonates forment dans les sels d'argent un précipité blanc de carbonate d'argent. L'ammoniaque n'occasione aucun précipité.

Les phosphates les précipitent en jaune serin, les arséniates en brun rouge, les arsénites en jaune serin, les chrômates en beau rouge, et les cyano-ferrures y forment un précipité blanc.

Plusieurs métaux réduisent les sels d'argent. La plupart en précipitant de l'argent presque pur, cristallisé et d'un blanc mat; le mercure précipite l'argent, mais alors il passe à l'état d'amalgame; le protosulfate de fer précipite aussi l'argent.

Sulfate d'argent.

2284. Le sulfate d'argent peut s'obtenir directement en traitant l'oxide d'argent par l'acide sulfurique; mais on le prépare presque toujours d'une manière plus simple en dissolvant l'argent métallique dans l'acide sulfurique concentré; il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du sulfate d'argent.

C'est un sel blanc, cristallisable, peu soluble dans l'eau, et assez stable du reste. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'eau le précipite de cette dissolution, mais une grande quantité d'eau le redissout. Il est isomorphe avec le séléniate d'argent et cristallise facilement en prismes déliés. Comme il se dissout mieux dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on se sert de ce moyen pour l'obtenir en cristaux réguliers. Quand le sulfate d'argent est mêlé de sulfate de cuivre, et qu'on emploie de l'acide sulfurique concentré, le premier se dissout totalement, et le second se dépose en partie. L'inverse aurait lieu en employant, pour dissolvant, l'acide sulfurique étendu. On peut facilement évaporer le sulfate d'argent à siccité; mais une chaleur un peu élevée le réduit complètement.

Le sulfate d'argent joue un grand rôle dans l'affinage des métaux précieux, en raison de sa solubilité dans l'acide sulfurique et de la faculté que l'or possède de résister en-

tièrement à l'action de l'acide sulfurique même concentré.

Sulfate d'argent et d'ammoniaque. Ce sel s'obtient en mêlant de l'ammoniaque au sulfate d'argent, ou plutôt, pour l'obtenir plus aisément, en dissolvant à chaud le sulfate d'argent dans l'ammoniaque. Il cristallise par le refroidissement. Il est composé de

1 at. acide sulfurique	21,60
1 at. oxide d'argent	60,65
8 at. ammoniaque	19,40
	101,65

Hyposulfite d'argent.

2285. On obtient ce sel en précipitant le nitrate d'argent par un hyposulfite soluble. Il faut ajouter l'hyposulfite peu à peu et laisser un excès de nitrate d'argent dans la liqueur. On obtient ainsi un précipité gris-sale, floconneux, qui est l'hyposulfite neutre d'argent. Ce sel est un peu soluble; sa dissolution n'est point troublée par les chlorures ou l'acide hydrochlorique. Il se transforme promptement en sulfate et en sulfure.

Il existe beaucoup d'hyposulfites doubles d'argent et des autres bases. En général, les hyposulfites solubles mis en contact avec des sels d'argent, même avec le chlorure d'argent, forment des hyposulfites doubles qui sont remarquables par leur saveur sucrée. L'alcool les précipite de leurs dissolutions, ce qui permet de les séparer des autres matières auxquelles ils sont mêlés.

Ces hyposulfites doubles peuvent s'unir à l'oxide d'argent, et forment ainsi des sous-hyposulfites doubles peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque qui en acquiert la saveur sucrée.

Toute cette classe de faits a été mal interprétée jusqu'à présent. M. Ampère seul a vu depuis long-temps, comment il fallait les envisager. En admettant avec lui que

dans ces prétendus hyposulfites, le sulfure d'argent joue le rôle de base, on voit qu'il faudrait un travail très-attentif pour démêler la nature réelle des trois composés qu'on vient de citer et celle des séries de corps qu'ils fournissent.

Nitrate d'argent.

2286. Le nitrate d'argent est un des sels d'argent qu'on a le mieux étudiés, à cause de son emploi fréquent comme réactif, de ses usages en médecine et du rôle qu'il joue dans l'ancienne opération du départ. Il est soluble dans son poids d'eau froide et bien plus soluble dans l'eau bouillante. Il est soluble dans dix parties d'alcool. Ce sel cristallise en lames carrées. Il s'altère et noircit à la lumière. Il est facilement décomposé par le contact des corps combustibles. Il corrode la peau et y fait des taches noires d'argent métallique. Il fond sans se décomposer, et forme en se refroidissant une matière opaque, fibreuse et jaunâtre qui, moulée en cylindres, constitue la pierre infernale. Celle-ci est ordinairement noire, parce qu'on la coule dans des lingotières de fer qui en réduit la surface et la noircit. Si on chauffe le nitrate plus fortement, il se décompose complètement, donne de l'acide nitreux, du gaz oxigène et de l'argent réduit.

L'action des corps combustibles sur le nitrate d'argent est fort énergique. Il détone, avec le soufre et le charbon, même, par le choc.

On se sert de nitrate d'argent pour doser le chlore.

Il s'obtient en traitant l'argent par l'acide nitrique. Quand on le prépare avec l'argent de monnaie, on dissout l'alliage dans l'acide nitrique, on rapproche la dissolution à siccité jusqu'à la fusion. Le nitrate de cuivre est décomposé; il se forme du deutoxide de cuivre ou du moins du sous-nitrate de cuivre insoluble; on traite par l'eau qui ne dissout que le nitrate d'argent. Si le nitrate est co-

loré, on évapore de nouveau; cette opération peut se faire dans une fiole à fond plat. Il faut reprendre l'oxide de cuivre pour avoir l'argent qu'il faut renfermer. On le dissout dans l'acide nitrique et pour obtenir l'argent que renferme la dissolution, on y met une barre de cuivre rouge qui précipite tout l'argent à l'état métallique. En grand, on plonge, dans la dissolution de nitrate d'argent, des filasses et des morceaux de linge, on les brûle, et les cendres contiennent l'argent métallique.

On peut encore, pour obtenir l'argent pur, précipiter l'argent à l'état de chlorure par l'acide hydrochlorique, et réduire le chlorure par le carbonate de soude.

Nitrate d'argent et d'ammoniaque. On obtient ce sel en ajoutant de l'ammoniaque à du nitrate d'argent. Il cristallise assez facilement et il est très-soluble.

Il est composé de

1 at. acide nitrique	26,4
1 at. oxide d'argent	55,0
8 at. ammoniaque	18,0
	99,4

Arséniate d'argent.

2287. L'arséniate d'argent est brun, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide arsénique. Il s'obtient par double décomposition. C'est un sel sesquibasique formé de

1 at. oxide d'argent	1451,6	72,9
3/8 at. acide arsenique	540,3	27,1
	1991,9	100,0

Ce sel est décomposé par le feu en oxigène, acide arsénieux et sous-arséniure d'argent.

Arsénite d'argent.

2288. On obtient de même un arsénite sesquibasique en

décomposant le nitrate d'argent par un arsénite alcalin. C'est un sel jaune qui passe au gris peu à peu. Marcet recommandait cette réaction comme un bon caractère pour reconnaître la présence de l'acide arsénieux; mais il est peu de cas où on puisse en faire usage, parce que la présence des chlorures et celle des phosphates vient presque toujours la compliquer. Marcet se servait du reste d'une dissolution de nitrate d'argent, à laquelle il ajoutait un excès d'ammoniaque. Il y versait ensuite une goutte de la dissolution d'acide arsénieux. Le nuage jaune formé se rassemblait bientôt au fond du verre.

Phosphate d'argent.

2289. Le phosphate d'argent est jaune-serin, et noircit à la lumière. Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les acides nitrique, phosphorique. Il est décomposé par l'acide hydrochlorique. Il peut être desséché et chauffé assez fortement sans que son oxide se décompose. Mais sous l'influence de la chaleur, il se transforme en pyrophosphate d'argent.

Ce phosphate jaune s'obtient toutes les fois qu'on précipite le nitrate d'argent par du phosphate de soude ordinaire. C'est un sel sesqui-basique formé de

1 at. oxide d'argent	1451,6	82,99
3/8 at. acide phosphorique	334,6	17,01
	1786,2	100,00

Pyrophosphates d'argent.

2290. M. Berzélius a reconnu qu'il existe au moins trois variétés de ce genre de combinaison.

Bisel. Cette combinaison se forme quand on verse une dissolution d'acide pyrophosphorique dans une dissolution de nitrate d'argent. Ce sel est décomposé par les lavages à l'eau froide, mais si lentement qu'il ne s'en détruit qu'une petite quantité pendant les lavages. Ce sel est si

fusible que déjà à 100° il est mou et demi-liquide ; à une température plus élevée, il entre en fusion complète, devient limpide comme de l'eau et forme par le refroidissement une masse qui éclate en conservant l'apparence du cristal. Ce sel est formé de

1 at. oxide d'argent	1451,6	61,9
1 at. acide pyrophosphor.	892,3	38,1
	2343,9	100,0

Sesquisel. Le bisel encore humide étant mis en contact avec de l'eau bouillante, entre en fusion en peu d'instans, forme une masse grise, visqueuse, semblable à la térébenthine. Par cette fusion, il se transforme en sesquisel. Celui-ci renferme

1 at. oxide d'argent	1451,6	70,9
3/4 at. acide pyrophosphoriq.	669,2	29,1
	2120,8	100,0

Sel neutre. On le produit en décomposant une dissolution de pyrophosphate de soude par une dissolution de nitrate d'argent neutre. Le précipité lavé prend par la fusion l'aspect de l'émail. Ce sel contient

1 at. oxide d'argent	1451,6	76,49
1/2 at. acide pyrophosphorique	446,1	23,51
	1897,7	100,00

Ces analyses démontrent, comme on pouvait s'y attendre, que la capacité de saturation de l'acide pyrophosphorique est la même que celle de l'acide phosphorique.

Carbonate d'argent.

2291. Le carbonate d'argent est blanc, pulvérulent, décomposable par la chaleur et la lumière qui le noircit. Ce sel s'obtient par double décomposition.

Borate d'argent.

2292. On obtient un borate d'argent par double décomposition au moyen d'une dissolution de borax et d'une dissolution d'un sel d'argent ; mais c'est un borate bibasique. Ce borate est blanc, peu soluble ; il se colore sous l'influence de la lumière. Il contient, d'après M. Henri Rose,

Oxide d'argent.	76,9
Acide borique.	23,1
	100,0

M. H. Rose a fait en examinant ce sel une observation remarquable. Quand on traite le nitrate d'argent par une dissolution très-étendue de borax, on obtient un précipité d'oxide d'argent pur. Ce résultat curieux ne doit pas être regardé comme un fait isolé; on observerait probablement un phénomène analogue avec tous les sels produits par des acides ou des bases faibles.

Chrômate d'argent.

2293. Le chrômate d'argent est rouge ; il se présente avec des nuances différentes depuis le rouge noir jusqu'au rouge écarlate. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante et assez soluble dans les acides. Il forme du chlorure avec l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique dissout un peu de chrômate d'argent que l'on peut faire cristalliser en rapprochant la liqueur. Les cristaux ont beaucoup d'éclat et une couleur si foncée qu'ils en paraissent opaques. Mais les petits cristaux ou les fragmens sont rouges par transparence. Le chrômate d'argent se décompose par la chaleur en oxide de chrôme et en argent pur.

En dissolvant le chrômate d'argent dans l'ammoniaque à chaud, Mitscherlich a obtenu un sel en cristaux jaunes qui est un chrômate double d'argent et d'ammoniaque.

ALLIAGES D'ARGENT.

2294. Le zinc forme avec l'argent des alliages d'un blanc bleuâtre, cassans, peu décomposables par la chaleur. Le zinc entraîne de l'argent en se volatilisant.

L'étain et l'argent se combinent aussi en toutes proportions et forment des alliages cassans; ces alliages sont blancs. Il suffit de quelques traces d'étain pour rendre l'argent aigre. L'argent et l'étain se séparent en les chauffant avec la quantité de bichlorure de mercure nécessaire pour faire passer l'étain à l'état de bichlorure qui se vaporise. Ce traitement est très-facile. On réduit l'alliage en limaille, on le mêle avec cinq ou six fois son poids de sublimé corrosif, et on chauffe le tout dans un creuset de terre jusqu'à ce qu'il ne s'en échappe plus aucune vapeur.

L'argent et l'antimoine se combinent très-bien en toute proportion. L'alliage est blanc, fusible, cristallisable. Il est décomposé par la chaleur en un alliage peu chargé d'antimoine, qui devient alors tout-à-fait stable. Il est au contraire complétement détruit par le grillage; l'antimoine s'oxide et se vaporise : il est aussi décomposé par le nitre qui acidifie l'antimoine.

Cet alliage se rencontre dans la nature; il est connu sous le nom d'*argent antimonial*. C'est un minéral assez rare; on l'a rencontré en Espagne près de Guadalcanal, et en Souabe dans la mine de Saint-Wenceslas. Il est blanc jaunâtre, lamelleux; il se présente en hexaèdres. Sa densité est de 9,44. Il renferme

2 at. argent	2702	77
1 at. antimoine	806	23
	3508	100

L'argent et le cuivre forment des alliages très-précieux. A parties égales, l'alliage est encore blanc, mais plus dur, plus tenace et plus sonore que l'argent pur. On procure à ces alliages le bel éclat de l'argent en enlevant le cuivre.

Pour cela on les chauffe au contact de l'air, le cuivre s'oxide à la surface. On projette la pièce chaude dans l'acide sulfurique, qui dissout l'oxide de cuivre et laisse de l'argent pur à la surface. Les alliages de cuivre et d'argent se décomposent par le grillage; le cuivre s'oxide, mais il détermine la formation d'un peu d'oxide d'argent.

Le cuivre et l'argent se dilatent en général, en se combinant. C'est au moins ce qui a lieu pour l'argent de monnaie.

La monnaie de France renferme 900/1000 d'argent et 100/1000 de cuivre; on exprime ce fait en disant que son titre est à 900/1000. La monnaie de *Billon* est au titre de 200/1000 seulement. Il y a également deux titres pour les ouvrages d'orfévrerie. Les couverts, la vaisselle sont au titre de 950; les bijoux à celui de 800.

Le plomb et l'argent s'unissent en toutes proportions. Ces alliages sont cassans et complètement décomposés par la coupellation.

L'argent et le mercure se combinent en toutes proportions, même à froid. Si le mercure est en excès, l'amalgame est liquide, mais il se sépare en deux combinaisons en le filtrant à travers une peau de chamois. A travers la peau, s'écoule un liquide tout-à-fait semblable au mercure; dans le nouet, il reste un amalgame solide. Il reste toujours un peu d'argent dans le mercure qui s'écoule, et il reste toujours aussi du mercure dans le composé solide, qui est cristallin, grenu et mou.

Le mercure argental est un amalgame solide d'argent qui se rencontre dans la nature; il cristallise en octaèdres et dodécaèdres d'un blanc d'argent; il est décomposable par la chaleur et renferme 34,65 de mercure.

Analyse des matières argentifères.

2295. Il est peu de métaux aussi faciles à caractériser

que l'argent. Dissous dans l'acide nitrique, il est précipité par l'acide hydrochlorique et le sel marin à l'état de chlorure blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque et passant au violet à la lumière. Le cuivre le précipite de sa dissolution nitrique sous forme d'aiguilles cristallines, qui, passées à la coupelle avec la moitié de leur poids de plomb, laissent un bouton d'argent pur.

L'argent se dose à l'état métallique par voie sèche. On le dose par voie humide à l'état de chlorure. Celui-ci étant bien lavé, on le chauffe jusqu'à ce qu'il commence à entrer en fusion.

Il est peu nécessaire de détailler les méthodes d'analyse pour les matières argentifères. En général, on les traite par l'acide nitrique et on précipite l'argent par l'acide hydrochlorique; ou bien on les traite par l'eau régale, et alors le chlorure d'argent reste dans le résidu; ou bien enfin, on passe la matière à la coupelle; ce qui constitue l'essai d'argent proprement dit, opération que nous allons examiner avec soin et qui sert à constater le titre des alliages de cuivre et d'argent.

2296. L'art d'essayer l'argent repose sur le peu d'affinité qui existe entre l'oxigène et ce métal, et sur la propriété qu'a le phosphate de chaux des os réduit en coupelles, de se laisser pénétrer par des oxides métalliques tenus en dissolution dans les oxides de plomb ou de bismuth mis en fusion.

Le plomb que l'on ajoute à l'argent que l'on veut essayer, ne sert donc qu'à dissoudre le cuivre oxidé, d'où il semblerait que les quantités de plomb à employer pour passer les essais d'argent, doivent être dans un rapport simple avec les quantités que l'argent et le cuivre exigeraient eux-mêmes pris séparément. L'expérience a prouvé que seize parties de plomb suffisent pour en passer complètement une de cuivre, et que trois dixièmes de plomb présentent la proportion la plus convenable pour en passer une d'argent. Si, partant de ces deux bases, on voulait regarder la dose

de plomb à employer pour un alliage quelconque comme étant égale à 16 C + 3/10 A, on arriverait toujours à un résultat erroné. Ce phénomène est d'une nature plus compliquée; il exige des données plus nombreuses et ne se laisse représenter facilement que par une courbe, méthode d'interpolation d'une application si fréquente en chimie.

La pratique seule et un long tâtonnement ont pu faire connaître les points de cette courbe qui doivent en déterminer la nature. Les expériences de M. D'Arcet à cet égard ne laissent rien à désirer.

En 1760, on n'employait que deux doses de plomb, 8 parties pour l'argent au dessous de 0,500, et 16 parties pour l'argent à un titre inférieur. Les essayeurs ne connaissaient donc que les doses de plomb nécessaires pour déterminer quelques-uns des titres de l'argent. Leurs résultats étaient vrais, quand ils opéraient soit sur un alliage à 0,850, soit sur un alliage au dessous de 0,500; mais ils ne l'étaient plus pour un alliage à tout autre titre: les quantités de plomb employées étaient trop fortes.

Une commission nommée par l'Académie des sciences, pour l'examen de cette grave question, après de longues expériences, publia, en 1763, la table dont se sont longtemps servis les essayeurs. Une nouvelle série d'essais faits avec soin par M. D'Arcet, soit sur des alliages de cuivre et d'argent, soit sur des quantités déterminées de ces métaux portés séparément l'un de l'autre dans la coupelle, lui a permis de corriger et de compléter cette table.

J'ai essayé de tracer la courbe qui représente les principales observations de M. D'Arcet et sauf l'alliage à 500/1000, il existe une coïncidence parfaite entre les nombres qu'elle donne et ceux que M. D'Arcet indique. Ce travail pourrait être repris avec utilité maintenant; mais il faudrait faire les alliages en proportions atomiques et multiplier beaucoup les épreuves autour du titre de 900/1000, vers lequel se trouve le maximum.

En attendant, voici la table qui indique les résultats

de l'expérience et ceux de l'interpolation par la courbe qui les représente le mieux possible.

ALLIAGE.		PAR EXPÉRIENCE.		PAR LA COURBE.	
Argent.	Cuivre.	Plomb pour 1 p. d'alliage.	Rapport du cuivre au plomb.	Plomb pour 1 p. d'alliage.	Rapport du cuivre au plomb.
1000	0	3/10	0	3/10	0
950	50	3	1 : 60	3	1 : 60
900	100	7	1 : 70	7	1 : 70
850	150	. . . . .	. . . .	8,5	1 : 57,5
800	200	10	1 : 50	10	1 : 50
750	250	. . . . .	. . . .	11	1 : 44,2
700	300	12	1 : 40	12	1 : 40
650	350	. . . . .	. . . .	12,8	1 : 36,6
600	400	14	1 : 35	13,8	1 : 34,5
550	450	. . . . .	. . . .	14,8	1 : 33
500	500	16 ou 17	1 : 32	15,1	1 : 30,3
450	550	. . . . .	. . . .	15,6	1 : 28,3
400	600	16 ou 17	1 : 26,7	15,6	1 : 26
350	650	. . . . .	. . . .	15,8	1 : 24,3
300	700	16 ou 17	1 : 22,9	15,7	1 : 22,5
250	750	. . . . .	. . . .	16,4	1 : 21,9
200	800	16 ou 17	1 : 20	16,2	1 : 20,5
150	850	. . . . .	. . . .	16,2	1 : 19,1
100	900	16 ou 17	1 : 17,8	16,2	1 : 18,0
50	950	. . . . .	. . . .	16,1	1 : 17,0
0	1000	16 ou 17	1 : 16	16,1	1 : 16,1

2297. Le bismuth peut remplacer le plomb dans la coupellation. M. Chaudet a fait une suite d'expériences à ce sujet, desquelles il résulte qu'il faut moins de bismuth que de plomb, et qu'à de légères nuances près, le rapport demeure presque le même entre ces deux métaux pour tous les alliages. C'est à peu près le rapport de 2 : 3, mais cette approximation ne suffirait pas.

Il faut employer du bismuth parfaitement pur, des coupelles plus denses et une température un peu plus

basse que pour la coupellation au plomb. L'éclair est plus prononcé, et l'essai roche plus rarement ; mais le bouton est moins arrondi, et il adhère quelquefois à la coupelle. M. Berzélius pense au contraire que le bismuth augmente la disposition de l'essai à rocher. Quoi qu'il en soit, le prix du bismuth empêchera probablement d'en faire usage. C'est donc plutôt sous le point de vue scientifique que sous le rapport pratique qu'il a paru utile de joindre ici la table de M. Chaudet et les nombres fournis par la courbe qu'ils ont servi à tracer.

TITRE DE L'ARGENT.		BISMUTH NÉCESSAIRE POUR LA COUPELLATION.			
		Par la courbe.		Par l'expérience.	
Cuivre.	Argent.	Pour 1 d'alliage.	Pour 1 de cuivre.	Pour 1 d'alliage.	Pour 1 de cuivre.
0	1000	0,33	»	0,33	»
50	950	2	40	2	40
100	900	3,37	33,7	3	30
150	850	4,6	31	»	»
200	800	5,9	29,5	6	30
250	750	7,1	28,5	»	»
300	700	7,9	26,5	8	26,6
350	650	8,9	25,5	»	»
400	600	9.8	24,5	10	25
450	550	10,3	23	»	»
500	500	11	22	11	22
550	450	11,5	21	»	»
600	400	11,7	19,5	12	20
650	350	12,5	19,3	»	»
700	300	11,9	17	12	17
750	250	12,0	16	»	»
800	200	11,6	14,5	12	15
850	150	11,7	13,8	»	»
900	100	11,7	13	12	13,3
950	50	10,4	11	»	»
1000	0	8	8	8	8

2298. L'opération au moyen de laquelle l'essayeur détermine le titre de l'argent, est remarquable par la nature des phénomènes qu'elle présente. On emploie un fourneau qui consiste en une espèce de fourneau à dôme, comme les fourneaux ordinaires de chimie, dans l'intérieur duquel serait fixée une petite moufle horizontale. La moufle est percée de trous à travers desquels un courant d'air nécessaire à l'oxidation des métaux se trouve établi et que l'on modifie à volonté en ouvrant ou fermant la porte de la moufle.

La moufle étant portée à une chaleur rouge capable de fondre l'argent, on porte jusqu'à son fond la petite coupelle en terre d'os. On y met la quantité de plomb nécessaire, et quand il est chauffé jusqu'au rouge, on place à la surface du bain et vers le milieu le fragment d'alliage enveloppé dans un morceau de papier. Le papier prend feu et l'alliage se dissout dans le plomb. Bientôt l'oxidation commence, le plomb laisse exhaler des fumées d'oxide, la coupelle absorbe celui qui n'est pas entraîné par le courant d'air, et le mouvement continuel que présente le bain métallique favorise singulièrement l'oxidation. L'alliage diminue de volume à mesure que le plomb s'oxide; sa surface, plane d'abord, devient de plus en plus convexe, et l'on voit une foule de points d'apparence huileuse s'agiter à la surface du plomb. Ce sont des gouttelettes d'oxide fondu qui se forment et s'absorbent avec une grande rapidité. On ramène alors la coupelle vers le devant de la moufle; les gouttelettes continuent à s'y produire et présentent un mouvement qui s'accélère de plus en plus, jusqu'au moment où elles disparaissent tout d'un coup. Elles sont remplacées par les couleurs irisées les plus vives. Ces bandes colorées qui recouvrent le bouton d'alliage présentent aussi un mouvement continuel et rapide, mais leur apparition ne dure qu'un instant. Le bouton reprend l'aspect métallique, devient sombre et repasse brusquement au rouge. Ce dernier phénomène qui porte

le nom d'*éclair*, indique la fin de l'opération. Il faut fermer la porte de la moufle, laisser refroidir la coupelle, la retirer ensuite, enlever le bouton d'argent, le brosser pour le débarrasser de tout oxide adhérent et le peser.

L'essai d'argent peut manquer par diverses causes. Quelquefois le bouton *végète* ou *roche*, c'est-à-dire qu'au moment où il se solidifie, il en sort des végétations qui peuvent faire craindre qu'une portion de l'argent ne soit projeté hors de la coupelle.

Quand la surface du bouton est terne et applatie, on regarde l'essai comme ayant eu *trop chaud*, et on admet qu'il y a eu perte d'argent.

Quand la teinte du bouton n'est pas uniforme, que sa surface inférieure est bulleuse et qu'il reste des écailles jaunâtres d'oxide de plomb au fond de la coupelle, le bouton d'essai y adhère alors fortement, et à tous ces signes on juge que l'essai a eu trop froid et que l'argent retient encore du plomb.

Enfin, l'essai est bon si le bouton est bien arrondi, que sa surface supérieure soit brillante, uniforme et cristalline, sa surface inférieure grenue et d'un blanc mat, et enfin s'il se détache aisément de la coupelle.

2299. La plupart de ces résultats peuvent s'expliquer. Quand on met le plomb dans la coupelle, il est déjà recouvert d'oxide, et d'ailleurs il faut le chauffer au rouge pour que l'alliage se forme promptement. Il se forme donc encore un peu d'oxide à sa surface, et cette couche d'oxide s'opposerait à l'introduction de la matière à essayer dans le bain métallique; l'alliage ne se produirait pas. Que l'on porte en effet, un fragment d'argent sur un bain de plomb dans cet état et l'on verra ce fragment surnager long-temps le bain sans se dissoudre. C'est pour éviter cet effet que l'on a soin d'envelopper de papier la matière à essayer; l'hydrogène carboné que ce papier dégage réduit tout à coup l'oxide de plomb; le bain prend un bel éclat métal-

lique, et la matière à essayer trouvant le plomb bien décapé, se dissout alors avec la plus grande facilité.

Les principaux phénomènes qui se présentent ensuite dépendent de l'oxidation du plomb. La chaleur qui se développe au moment où le plomb brûle est d'abord assez grande pour mettre l'oxide en fusion très-liquide et même pour en volatiliser une partie. De là, les fumées et l'absorption rapide de l'oxide produit. Quand la proportion du plomb vient à diminuer, l'oxide qui se forme diminue aussi de quantité; il en est de même de la chaleur développée. L'oxide de plomb se condense alors en gouttelettes liquides qui se promènent à la surface du bain, jusqu'à ce qu'elles soient absorbées par la coupelle. Enfin, la dose de plomb diminuant toujours, il arrive un instant où l'oxide qui se produit ne peut former qu'une couche très-mince à la surface du bain. C'est alors que se manifeste l'*iris*, phénomène purement physique et de même nature que la coloration des bulles de savon.

Il s'en suit, que lorsque la coupelle se refroidit pendant la durée de l'essai, le phénomène de la combustion du plomb s'arrête, et au lieu d'un oxide très-liquide, il se forme un oxide mal fondu que la coupelle n'absorbe pas. Pour corriger un essai *froid*, il faut donc élever la température du fourneau et porter des bourres de papier dans la coupelle, jusqu'à ce que tout l'oxide de plomb qui y adhère soit réduit. En maintenant la température, sa marche reprend l'allure ordinaire.

L'argent pur roche presque toujours. Quelques traces de cuivre détruisent cette propriété, qui est incontestablement due à l'oxigène que l'argent peut absorber tant qu'il est en fusion et qui s'en dégage au moment où il se solidifie. Un excès de plomb tend donc à faire rocher le bouton d'essai.

L'éclair est encore un phénomène physique très-simple. Il est dû à la chaleur qui se dégage au moment où le bou-

ton passe de l'état liquide à l'état solide. Une foule de substances, le titanate de soude, par exemple, présentent cette propriété.

Dans cette opération, il est indispensable d'employer du plomb très-pur ou du moins du plomb bien exempt d'argent. Le plomb réservé pour les essais porte le nom de *plomb pauvre*.

2300. On a reconnu depuis long-temps que l'oxide de plomb entraîne un peu d'argent à l'état d'oxide dans la coupelle. En général, cet effet devient moindre ou disparaît même quand il y a du cuivre et à mesure que sa proportion augmente. La perte d'argent augmente, au contraire, avec la dose de plomb. Voilà pourquoi il est si important de doser le plomb avec une exactitude qu'au premier abord, on croirait peu nécessaire. Voilà aussi pourquoi, l'on a essayé dans ces derniers temps de changer le système des essais, pour recourir à une méthode exempte de cette cause d'erreur.

M. Gay-Lussac, à qui cette méthode est due, s'est fondé sur la parfaite insolubilité du chlorure d'argent; mais pour éviter les filtrages et les pesées, il s'est servi d'une dissolution titrée et d'un tube gradué. Voici la marche de l'opération. Ayant dissous un gramme de l'argent à essayer dans l'acide nitrique, on met la dissolution dans un flacon à l'émeril et on y verse une dissolution de sel marin, en quantité précisément égale à celle qu'il faudrait pour précipiter tout l'argent que l'alliage doit contenir. On secoue vivement le flacon pendant quelques minutes; tout le chlorure d'argent se pelotonne et se rassemble; la liqueur qui surnage est limpide. Si celle-ci ne contient ni sel marin, ni sel d'argent, l'alliage est bon. S'il renferme un excès de sel marin, on le dose avec une dissolution d'argent titrée qu'on verse peu à peu. Si la liqueur contient un excès d'argent, on le dose facilement aussi au moyen d'une dissolution titrée de sel marin.

Ainsi, qu'on prenne une quantité d'alliage devant contenir 0,500 d'argent, et qu'après l'avoir dissous dans l'acide nitrique, on y ajoute une dissolution de sel marin pesée avec soin et contenant 0,27136 de sel marin, la précipitation sera complète, si l'alliage est exact. Dans le cas contraire, il restera un excès de sel marin ou un excès de sel d'argent. Si le sel marin domine, on ajoute au moyen d'un tube gradué très-étroit du nitrate d'argent titré jusqu'à ce que la liqueur en soit dépouillée. On retranche la quantité d'argent ajoutée de 0,500, et le reste représente le titre de l'alliage. Si l'on avait, au contraire, un excès d'argent dans la liqueur, on y verserait une dissolution très-faible de sel marin titré, au moyen d'un tube gradué et l'on s'arrêterait dès que la précipitation serait complète. Ajoutant alors à 0,500, la quantité d'argent représentée par le sel marin ajouté, on aurait encore le titre de l'alliage.

Le système d'essai par voie humide, offre de grands avantages en ce que la méthode précédente n'est pas la seule et qu'on pourrait en imaginer beaucoup d'autres plus ou moins commodes. Les essais par voie sèche, appliqués aux alliages commerciaux ou monétaires, reposent au contraire sur un principe fixe qui ne peut plus recevoir que des améliorations très-limitées et presque toutes restreintes au dosage du plomb.

2301. Mais d'un autre côté, l'essai par voie sèche s'applique à un assez grand nombre de substances, qui ne s'analyseraient par voie humide qu'autant que l'on emploirait des méthodes plus longues et plus compliquées.

Pour appliquer la coupellation, il suffit d'amener d'abord l'argent contenu dans la matière qu'il s'agit d'essayer à l'état d'alliage d'argent et de plomb, ce qui est ordinairement assez facile.

On traite les minérais d'argent de diverses manières, ou

par fusion ou par scorification. Par fusion, on emploie le flux noir, le borax et la litharge.

On fond avec du flux noir seul les matières argentifères, contenant du plomb ou des oxides de plomb. Quand on opère ainsi, l'oxide de plomb est réduit. Le plomb s'allie avec l'argent et on obtient un alliage qui se combine avec les autres métaux susceptibles de réduction. Il y a de l'avantage à traiter ainsi tous les produits argentifères contenant des métaux qui passent à la coupelle.

On fond avec un mélange de flux noir et de litharge, les matières qui ne renferment pas de plomb. On peut dans ce cas employer plus de litharge que le flux noir n'en peut réduire. La quantité de flux est de deux à trois parties; si on ajoute beaucoup de litharge, on obtient beaucoup de plomb, ce qui rend la coupellation plus longue; mais cette précaution est utile quand on essaie des matières difficilement fusibles. On prend alors de quatre à huit parties de litharge et une ou deux de flux noir.

On fond avec la litharge seule les matières qui sont capables de la réduire; telles sont souvent les matières argentifères non oxidées. On emploie assez de litharge pour oxider les substances qu'il s'agit de séparer de l'argent. Le plomb et l'argent mis à nu se combinent. Par ce moyen, on essaie bien les sulfures et les arsenio-sulfures, parce que l'arsenic, le soufre, le cuivre et l'antimoine réduisent la litharge. Ainsi, par exemple, quand on traite du sulfure d'antimoine argentifère par la litharge, le soufre et l'antimoine s'oxident en même temps, quand il y a assez de litharge. En général, il convient de mélanger la litharge avec un autre flux comme du borax pour rendre les scories très-liquides. Quand la matière est en pleine fusion, on la laisse refroidir et on la coule dans des lingotières. On casse les scories, afin de reconnaître si elles ne renferment pas des grenailles. On coupelle ensuite l'alliage de plomb et d'argent qui s'est formé.

La plupart des matières provenant du travail des orfévres, peuvent s'essayer avec huit parties de litharge et une de flux noir. Quand l'argent est à l'état métallique et qu'il n'est pas associé à beaucoup de métaux, on peut recourir au procédé de l'amalgamation. On traite ainsi les boues provenant des ateliers des orfévres. On les soumet a l'action du barreau aimanté pour ôter le fer. On enlève le plus gros charbon, puis on pulvérise. On agite la substance avec du mercure, qui amalgame la plus grande partie de l'argent; on sépare cet amalgame et on le distille pour en séparer l'argent. Les boues amalgamées renferment encore de l'argent; elles se traitent au fourneau à manche. Pour en essayer la richesse, on a recours à l'essai par la litharge. On prend deux parties de ces boues avec quinze de litharge, quinze de borax et quinze de potasse du commerce; on chauffe jusqu'à ce que les scories soient parfaitement liquides. On laisse refroidir et on casse le vase. On obtient un culot de plomb qui renferme l'argent.

Pour essayer les mines d'argent, on emploie quelquefois du nitre comme oxidant. Les galènes, les blendes et le sulfure d'antimoine peuvent s'essayer par ce moyen. L'argent ne s'oxide pas. On emploie deux parties de carbonate de soude et une et un quart de nitre pour une partie de galène : on emploie une partie de carbonate de soude et une et demie de nitre pour une de sulfure d'antimoine.

Beaucoup de combinaisons d'argent peuvent se passer directement à la coupelle avec ou sans addition de plomb métallique. Le sulfure d'argent est dans ce cas. Mais comme il est très-fusible, il entre de l'argent dans la coupelle quand on l'essaie seul. Si on ajoute du plomb, la coupellation se fait très-bien.

CHAPITRE XXI.

Or; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2302. L'or est un métal très-anciennement connu; c'est peut-être le premier que les hommes aient appris à employer. Il se trouve dans beaucoup de gisemens, et toujours dans un état qui le rend facile à séparer par des moyens purement mécaniques.

Ce métal précieux possède des propriétés qui le placent au premier rang, parmi les métaux destinés aux usages délicats. Il est parfaitement inaltérable dans la plupart des conditions où il peut se rencontrer à la surface du globe; il est remarquable par son éclat et sa malléabilité. Il est d'un beau jaune rougeâtre, quand il est pur. Il est très-éclatant, cependant moins que l'acier et le platine. Lorsqu'il est réduit en lames minces, il est transparent. L'or présente alors une couleur d'un vert bleuâtre très-intense. Quand ce métal est réduit en poudre très-fine, celle-ci offre une teinte pourpre, qui a fait admettre par quelques chimistes l'existence d'un oxide pourpre d'or. La poussière pourpre d'or s'obtient quand on soumet un fil d'or à la décharge d'une forte batterie électrique, ou bien quand on l'expose à l'action du chalumeau à gaz oxigène et hydrogène. Dans les deux cas, l'or se dissipe en une poussière qui se dépose sur les corps voisins et les colore en pourpre. On a tout lieu de croire que l'or est seulement réduit en poudre dans ces expériences et qu'il ne s'oxide nullement.

L'or est le plus malléable de tous les métaux. Les résultats qu'il présente à ce sujet dépassent tout ce que l'on

peut imaginer (716). Sa densité augmente par l'écrouissage.

L'or éprouve une forte contraction au moment où il se solidifie. Il cristallise en prismes quadrangulaires que l'on peut mettre à découvert, en écoulant la partie liquide au moment où l'or est à moitié solidifié. L'or n'est pas volatilisé par la chaleur des fourneaux ordinaires, mais il l'est par celle du chalumeau à gaz oxigène et hydrogène, par celle des lentilles puissantes, des piles fortes, des décharges électriques intenses.

Les acides sont sans action sur lui, même quand ils sont concentrés et bouillans et que l'or est très-divisé. Le chlore, au contraire, le dissout, et c'est par le chlore qui se forme qu'un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique peut dissoudre l'or.

Dans le commerce, on dissout l'or dans une eau régale composée de 1 partie d'acide nitrique et de 4 d'acide hydrochlorique. Le soufre, l'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates simples n'attaquent pas l'or. Les hydrosulfates sulfurés ou les polysulfures peuvent dissoudre l'or, parce qu'il se forme alors un sulfure double d'or et de l'alcali. Le phosphore peut se combiner directement avec l'or; ainsi que l'arsenic. L'or peut s'allier avec presque tous les métaux. Il peut se dissoudre dans le chlore liquide et le chlore gazeux, mais à froid l'action de ce dernier est peu sensible.

Les oxides d'or sont facilement réduits par la chaleur et par les corps combustibles. On ne peut chauffer l'oxide d'or près d'un foyer, d'où il se dégage des vapeurs combustibles, sans qu'il se réduise.

2303. Les substances qui le renferment sont assez nombreuses; l'or est très-répandu dans la nature, mais en petite quantité. On le trouve dans les terrains primitifs, intermédiaires, et dans les terrains d'alluvion. Il se présente principalement à l'état natif, et souvent disséminé dans d'autres minérais métalliques. Beaucoup de substances en

renferment un peu; on le rencontre dans les minérais d'argent, de cuivre, dans les blendes, les pyrites et l'oxide de fer. L'or se trouve presque toujours en combinaison avec l'argent. On connaît en outre l'or graphique ou telluriure d'or et d'argent, l'or telluré plombifère, ou composé de telluriures d'or et de plomb, avec du sulfure de plomb.

L'or natif se trouve en masses quelquefois assez considérables qu'on nomme alors des pépites. Il est plus ordinairement disséminé en paillettes très-petites, et souvent cristallisées en octaèdres. Il a toujours la couleur et l'aspect métallique; il est souvent allié avec du cuivre et de l'argent, quelquefois cependant il est pur.

L'or le plus répandu est celui qui est allié avec l'argent. M. Boussingault a parfaitement établi qu'il constitue toujours des alliages à proportions fixes, parmi lesquels on rencontre plus souvent les alliages $Ag\,Au^2$, $Ag\,Au^3$, et $Ag\,Au^8$, que les autres. Voici la composition de quelques variétés d'or natif.

OR NATIF.	DENSITÉ.	FORMULE.	PAR CALCUL.		PAR EXPÉRIENCE.	
			Or.	Argent.	Or.	Argent.
De Marmato. Jaune pâle.	12,666	$Ag\ Au^2$	73,40	26,60	73,45	26,48
De Malpaso. Jaune. . . .	14,706	$Ag\ Au^8$	88,04	11,96	88,24	11,76
De la Trinidad.	»	$Ag\ Au$	82,14	17,86	82,14	17,86
Electrum de Transilvanie.	»	$Ag\ An^2$	64,77	35,23	64,00	36,00
De Santa-Rosa-de-Osos. Jaune pale tirant sur le verd.	»	id.	id.	»	»	»
De Ojas-Auchas. *Jaune rougeâtre*.	»	$Ag\ Au$	84,71	15,29		
De Bogota.	»	$Ag\,Au^{12}$	92,00	8,00	91,69	8,33
Argent aurifère de Schlanberg en Sibérie.	»	$Ag^2\ Au$	31,00	69.00	28,00	72,00

Il existe aussi un alliage natif d'or et de palladium, et un d'or et de rhodium.

2304. L'or fournit de précieuses ressources pour la décoration de la porcelaine et des poteries. On l'applique à l'état métallique, à divers états que la chaleur modifie de telle sorte que l'or est réduit, enfin sous la forme de pourpre de cassius, qui n'est encore peut-être qu'une modification de l'or métallique. Nous dirons quelques mots ici des deux premières applications.

L'on peut distinguer quatre genres de décors obtenus avec l'or à l'état métallique ; ce sont les dorures avec l'or en poudre, les dorures avec l'or en coquilles, le lustre d'or qui s'obtient par des couches très-minces de ce métal, et enfin le Burgos qui est dû à l'application de l'or en couches encore plus minces.

Pour obtenir l'or en poudre, nécessaire à la dorure sur porcelaine, on fait dissoudre dans de l'eau froide du sulfate de fer. On filtre la dissolution, et pour environ six pintes on y ajoute deux onces d'acide hydrochlorique pour empêcher la liqueur de se troubler.

On met la dissolution d'une once et demie d'or faite au moyen de l'eau régale dans une grande cucurbite, et on y verse peu à peu, et à petit filet, la dissolution de sulfate de fer. La liqueur se trouble et prend une couleur noirâtre; on continue à verser doucement la dissolution de vitriol jusqu'à ce qu'il y en ait un excès et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures.

On décante ensuite la liqueur claire, et on fait l'essai d'une portion de cette liqueur en y ajoutant de la dissolution de vitriol pour s'assurer qu'elle ne renferme plus d'or en dissolution.

On rassemble le dépôt; on le lave à grande eau bouillante, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'eau sorte très-claire; on met à part cette eau des lavages. Elle laisse encore déposer un peu d'or, au bout de quelques jours.

Quand le précipité est ainsi bien lavé à l'eau seule, il a une couleur noirâtre; pour le débarrasser du sous-sulfate de fer, on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique faible pendant une demi-heure, ensuite on décante, et on lave encore à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne reste plus du tout d'acide. Cet or est alors d'un brun jaune mat, couleur de tabac d'Espagne.

On le fait sécher et on le broye avec du miel. Il faut broyer avec très-peu de miel, et presque à sec; on le lave ensuite trois ou quatre fois à l'eau chaude pour emporter le miel.

Pour se servir de cet or en poudre, il faut le mêler avec un douzième de sous-nitrate de bismuth ou avec un fondant que l'on prépare de la manière suivante. On prend trois parties de litharge, six de sable, une de sel de soude, deux d'antimoine diaphorétique. On fait fondre le tout, on le coule, on le broie, et on en met un vingt-quatrième avec l'or.

Quand l'or est ainsi préparé, on le fixe sur la porcelaine, au moyen d'un mordant gras, puis on passe la pièce au feu. Le mordant se brûle, le fondant entre en fusion et l'or se colle à la pièce. Voici la composition du mordant. On prend quatre d'asphalte, six d'essence de térébenthine, trois d'huile cuite. On mêle bien ces trois matières ensemble dans un mortier avec un pilon; on met le tout dans une terrine ou un pot de terre vernissée, et on fait bouillir à petit feu en remuant avec un bâton jusqu'à ce que l'asphalte soit fondu. Alors, on met deux parties de litharge dans un nouet de toile attaché au bout d'un petit bâton; on s'en sert pour remuer la matière que l'on fait bouillir pendant un quart d'heure. On retire alors le pot du feu et on laisse refroidir. Ce mordant a la consistance convenable, quand après son refroidissement, il possède celle du miel liquide ou du sirop un peu épais; s'il est trop épais, on le délaie avec un peu d'essence de téré-

benthine; s'il est trop liquide, on le fait bouillir pour l'épaissir davantage.

Pour employer l'or, on appliqne avec un pinceau sur la porcelaine le mordant gras, le plus mince possible. On le laisse sécher aux trois quarts. On a, d'une autre part, l'or préparé et broyé avec son fondant. On en prend avec un pinceau de blaireau, on le passe sur les endroits garnis de mordant qui happe et retient la quantité d'or nécessaire; on fait chauffer un peu la pièce, pour ramollir suffisamment le mordant. Cet or peut aussi s'employer sur la porcelaine, au pinceau, avec l'essence de térébenthine comme les couleurs ordinaires de moufle.

L'or en coquilles est encore de l'or très-divisé qu'on est dans l'usage de placer en couches minces dans des coquilles. Il se prépare avec de l'or pur battu en feuilles.

On broie ces feuilles d'or sur une glace avec du miel. Un homme exercé à ce travail peut broyer deux onces de cet or par jour. Quand l'or est broyé, on le met dans un vase avec de l'eau bien chaude, et on agite pour dissoudre tout le miel. Dans cette opération, la plus grande partie de l'or nage dans la liqueur à cause de sa grande ténuité; on décante cette eau chargée de l'or le plus fin, en laissant au fond du vaisseau celui qui l'est moins; on continue ce lavage en décantant, jusqu'à ce que tout le miel soit emporté.

On laisse déposer l'or des eaux de lavage; on décante l'eau claire; on le sèche ensuite sur un bain de sable.

Au lieu de miel, on peut employer d'autres épaississans pour broyer l'or en coquilles. On se sert quelquefois d'une dissolution de gomme arabique qui doit avoir la consistance d'un sirop épais.

Lorsqu'on veut employer l'or en coquilles, on le broie de nouveau avec de la gomme arabique d'une consistance de sirop épais. On met sur deux grammes d'or environ

deux à trois gouttes de cette dissolution de gomme. Le mélange d'or et de gomme doit être épais et tenace.

Cet or peut s'employer pur, sur la porcelaine tendre; mais pour la porcelaine dure, on ajoute les mêmes fondans que pour le précédent.

Le mat de la dorure de l'or en coquilles est beaucoup plus beau que celui de l'or précipité, et, au contraire, le bruni de ce dernier est beaucoup plus beau que celui du premier.

Protoxide d'or.

2305. Cet oxide est vert-foncé et peu permanent; il se réduit au contact de la lumière et ne forme pas de sels. Les acides le transforment en deutoxide et en or métallique. Pour l'obtenir, on décompose le protochlorure d'or par la potasse caustique étendue d'eau. Cet oxide est un peu soluble dans la potasse; mais au bout de quelque temps, il se dépose de l'or métallique dans la dissolution, et il s'y forme de l'aurate de potasse. Le protoxide d'or contient

2 at. d'or	2586	96,13
1 at. oxigène	100	3,87
	2686.	100,00

Peroxide d'or. — Acide aurique.

2306. Le peroxide d'or est d'un brun foncé. La chaleur le décompose avec une extrême facilité. Sous l'influence de la lumière directe, il se réduit aussi très-promptement. Ses propriétés chimiques sont bien connues maintenant, par une suite d'expériences dues à M. Pelletier. Elles ont prouvé que cet oxide joue le rôle d'acide bien plutôt que celui de base.

Il peut se combiner avec l'eau et forme un hydrate jaune-rougeâtre.

L'acide nitrique concentré en dissout des traces; la dis-

solution est précipitée par l'eau. Lorsque l'acide nitrique est étendu d'eau, il n'en dissout pas. L'acide sulfurique en dissout peu, et l'eau en précipite l'or à l'état métallique. L'acide hydrochlorique, hydriodique le transforment en chlorure ou iodure d'or. Les acides végétaux réduisent le peroxide d'or. L'acide oxalique le réduit avec dégagement d'acide carbonique. L'oxide d'or, récemment préparé, se combine bien avec les borates et les silicates; il les colore d'une teinte de rubis.

Il s'obtient en précipitant le perchlorure d'or par une base puissante, mais il est difficile de l'avoir pur. Il faut décomposer ce perchlorure par la magnésie caustique ou l'oxide de zinc; il se fait un aurate de magnésie ou de zinc qu'on lave; puis on traite cet aurate par l'acide nitrique qui dissout la base de l'aurate et met l'oxide d'or en liberté; si l'acide nitrique est faible, on obtient de l'hydrate d'or, s'il est concentré, c'est de l'oxide anhydre.

Le peroxide d'or renferme

2 at. or	2486,0	89,23
3 at. oxigène	300,0	10,77
	2786,0	100,00

Le peroxide d'or s'unit à toutes les bases, l'ammoniaque exceptée, qui produit avec lui des phénomènes particuliers et remarquables.

Les aurates alcalins sont solubles dans l'eau, et deviennent jaunes, quand on les sature par l'acide hydrochlorique qui les transforme en chlorures doubles.

Les aurates des bases insolubles, ne se dissolvent pas dans l'eau. Ils s'obtiennent en décomposant le chlorure d'or par un excès de ces bases; l'oxide d'or qui est mis à nu se combine avec la base précipitante.

Protochlorure d'or.

2307. Le protochlorure d'or est jaune-pâle, peu perma-

nent; il est insoluble dans l'eau. Quand on le décompose par la chaleur, il se transforme en or pur et en chlore qui se dégage; la lumière en opère la décomposition. Traité par l'eau chaude, il se décompose en or métallique et en perchlorure d'or. Il est difficile de le préparer pur. On chauffe ordinairement le perchlorure jusqu'à un certain point, vers 200° environ; il se dépose de l'or, si on va trop loin. Il vaut mieux chauffer moins et traiter par l'eau froide, qui ne dissout que le perchlorure.

Ce composé renferme

1 at. or	1243,00	84,9
1 at. chlore	221,32	15,1
	1464,32	100,0

Perchlorure d'or.

2308. Le perchlorure d'or est d'un rouge brun foncé. Il est plus stable que le précédent. Il peut être fondu sans décomposition; il est déliquescent. Sa dissolution est jaune-rouge. Sa saveur est acerbe, mêlée d'amertume.

Le protochlorure d'or contient

1 at. or	1243,00	65,1
3 at. chlore	663,96	34,9
	1906,96	100,0

Il se dissout très-bien dans l'acide hydrochlorique, et forme alors un hydrochlorate de chlorure. Cette dissolution d'un jaune d'or constitue l'hydrochlorate d'or ordinaire, tel qu'on l'obtient par l'eau régale. Cet hydrochlorate de chlorure d'or évaporé convenablement et refroidi, cristallise en aiguilles d'un jaune-d'or. Chauffé modérément, l'acide hydrochlorique se dégage, et il reste du perchlorure; si on chauffe plus fortement, il se forme du protochlorure et de l'or métallique, en même temps

qu'il se dégage du chlore. En chauffant davantage, il se dégage encore du chlore et il reste de l'or spongieux et mat. Il se sublime toujours un peu de chlorure d'or.

L'or est précipité de cette dissolution par beaucoup de corps qui le ramènent à l'état métallique; il l'est par l'hydrogène, le charbon, le phosphore et les métaux.

Ces dissolutions tachent la peau en pourpre, parce qu'il se forme un précipité d'or métallique très-divisé au contact de la peau. Les sels de protoxide de fer, de protoxide d'étain et de protoxide de mercure les décomposent complètement. Lorsqu'on verse du protosulfate de fer dans une dissolution d'or, la dissolution devient vert foncé, puis bleue, et finit pas devenir incolore à mesure que l'or très-divisé se dépose. Si elle est étendue, elle devient tout de suite bleue. Le précipité est de l'or métallique, mat et ressemble à l'ocre brune. Le nitrate de protoxide de mercure précipite les dissolutions d'or en gris noirâtre; le précipité est un mélange de protochlorure de mercure et d'or très-divisé, quand le nitrate est en excès; mais si c'est le chlorure d'or qui domine, le précipité consiste en or pur. Cet effet se conçoit aisément, puisque le chlorure d'or est réduit par le calomel, qui passe à l'état de sublimé corrosif en lui enlevant le chlore. Enfin, les sels de protoxide d'étain forment dans ces dissolutions un précipité brun. Dans certaines circonstances, ce précipité devient violet ou rouge et constitue alors le pourpre de Cassius.

L'éther sulfurique agit très-nettement sur la dissolution d'or. Agitée avec de l'éther, elle se sépare en deux liquides, l'un inférieur, qui ne renferme plus d'or, mais seulement de l'eau et de l'acide hydrochlorique; l'autre supérieur, qui est l'éther, renferme tout l'or à l'état de chlorure. Cet éther, chargé de chlorure d'or, réagit sur lui à la longue; il en résulte de l'acide hydrochlorique et de l'or très-divisé, qui reste en suspension. Cette liqueur était très-estimée autrefois et forme ce qu'on nommait l'or po-

table. L'or de cette dissolution se sépare spontanément en petits cristaux, et on l'obtient très-pur.

On emploie la dissolution éthérée pour dorer l'acier. On trempe dans la dissolution les objets à dorer, puis on les passe dans l'eau. Enfin on les polit. Cette dorure n'est pas très-solide, la couche d'or étant très-mince et seulement superposée.

L'alcool dissout aussi le chlorure d'or, mais la dissolution est moins altérable; on peut la distiller sans réaction; l'alcool se volatilise et le chlorure d'or se retrouve intact.

L'acide oxalique dissous réduit le chlorure d'or, mais la réduction est assez lente. Les oxalates alcalins neutres en opèrent au contraire la réduction complète en moins d'une heure; l'or se dépose, et l'on obtient du gaz carbonique. L'acide citrique, l'acide tartrique exercent peu d'action sur ce corps, mais leurs sels neutres alcalins réduisent l'or en peu de temps sans dégager de gaz carbonique. L'acide acétique n'agit pas du tout, mais les acétates opèrent la décomposition avec lenteur.

L'action des acides organiques sur l'oxide d'or, celle de leurs sels sur le chlorure d'or, montrent assez combien est faible la tendance de ce corps à jouer le rôle de base; mais les résultats suivans jettent plus de jour encore sur sa véritable tendance chimique.

Si l'on verse du nitrate d'argent dans du chlorure d'or, on obtient un dépôt jaune abondant; la liqueur ne contient que de l'acide nitrique. Le précipité renferme du chlorure d'argent et de l'oxide d'or. Il faut que la tendance que l'acide nitrique et l'oxide d'or ont à s'unir soit bien faible pour que l'oxide se précipite ainsi.

Proust a vu de même que le nitrate de peroxide de mercure versé dans une dissolution de chlorure d'or, précipite de l'oxide d'or. Ici, le sublimé corrosif qui se forme reste dissous avec l'acide nitrique. Le précipité jaune que l'on obtient n'est pourtant pas de l'oxide d'or pur; il renferme

du chlore et du mercure et constitue probablement une combinaison qui mériterait d'être étudiée de nouveau.

Tous les sels qui peuvent céder leur base au chlore en agiraient sans doute de même. D'où il suit que le nitrate de peroxide d'étain, quand il fait partie des matières employées, doit jouer un rôle analogue dans la préparation du précipité pourpre de Cassius.

Le chlorure d'or est un chlorure acide doué au plus haut degré de la faculté de se combiner avec les chlorures alcalins, pour former des composés doubles bien plus stables que lui. Aussi, est-ce toujours sous forme de chlorure d'or et de sodium qu'on l'emploie en médecine dans le traitement des maladies vénériennes.

2309. *Chlorure d'or et de potassium.* Ce sel cristallise tantôt en prismes très-striés, coupés droit à l'extrémité, tantôt en tables hexagonales. Leur couleur est jaune-orange. Ils s'effleurissent très-promptement à l'air sec. Les plus gros perdent leur éclat, deviennent d'un jaune-citron, et tombent en farine au plus léger mouvement. Les plus déliés conservent leur aspect, mais ils tombent en poudre lorsqu'on les touche. A 100° c., ils perdent toute l'eau, qui leur est combinée chimiquement, sans qu'il se dégage en même temps du chlore. Le sel, effleuri, fond par la chaleur et donne du chlore; il ne se sépare cependant pas d'or métallique. La masse reste liquide, et forme un sel double, qui contient du protochlorure. Ce nouveau sel à l'état de fusion, est noir par réflexion, mais transparent et d'un brun foncé par transmission à travers les bords minces. L'eau le décompose, reproduit le chlorure double ordinaire, sépare une portion du chlorure de potassium et laisse de l'or métallique. L'acide hydrochlorique ne peut aussi dissoudre le nouveau chlorure sans le décomposer.

Le chlorure d'or et de potassium contient

	1 at. chlorure de potassium	17,566
2 at. chl. d'or	2 at. or	46,827
	6 at. chlore	25,014
	10 at. eau	10,593
		100,000

Chlorure d'or et de sodium. Ce sel cristallise en prismes d'un rouge-orange, et ne peut abandonner son eau de cristallisation sans perdre le chlore qui fait partie du chlorure d'or qu'il contient.

Il renferme

	1 at. chlorure de sodium	14,68
2 at. chl. d'or	2 at. or	26,57
	6 at. chlore	49,75
	8 at. eau	9,00
		100,00

Bonsdorf s'est assuré que le chlorure d'or forme des composés bien définis avec tous les chlorures basiques. En général, ils sont solubles, cristallisables, déliquescens et renferment trois fois plus de chlore dans le chlorure d'or que dans le chlorure basique lui-même.

Iodure d'or.

2310. Pelletier obtient l'iodure d'or, en faisant bouillir de l'or très-divisé avec de l'acide hydriodique ioduré. Il se forme de l'iodure d'or qui se dissout et que l'on met en liberté, en ajoutant de l'acide nitrique pour décomposer l'acide hydriodique et faisant bouillir pour chasser l'iode. On le prépare encore au moyen de l'iodure de potassium et du chlorure d'or ; il faut encore chasser l'excès d'iode par l'ébullition. Cet iodure est jaune citrin, brillant, cristallin, insoluble. Il se décompose au dessous de 150°. Les alcalis agissent sur lui, comme sur l'iode. L'or est mis en

liberté. Il est difficile sans doute de l'obtenir sans mélange d'or. Aussi Pelletier en a-t-il retiré 66 pour 100 d'or.

Cet iodure renferme

1 at. or	1243	61,2
1 at. iode	789	38,8
	2032	100,0

Pour se procurer ce proto-iodure d'or bien pur, il faudrait traiter le protochlorure d'or par l'acide hydriodique.

Sulfure d'or.

2311. Ce sulfure est brun, sans éclat; il se décompose facilement par la chaleur et laisse de l'or très-pur. Ce sulfure à l'état naissant, peut se dissoudre dans les sulfures alcalins. Les alcalis produisent un sulfure double d'or et du métal alcalin et on obtient de l'or métallique.

On l'obtient en décomposant le perchlorure d'or, par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi produire un sulfure double d'or et d'alcali par voie sèche, en chauffant le soufre, l'or et l'alcali. La combinaison double qui se forme est soluble dans l'eau, et sa dissolution traitée par un acide laisse dégager de l'hydrogène, tandis qu'il se précipite du sulfure d'or.

Le sulfure d'or contient

2 at. or	248,006	80,47
3 at. soufre	603,48	19,53
	3089,48	100,00

La solubilité du sulfure d'or dans les sulfures alcalins était connue des anciens chimistes; Stahl expliquait ainsi comment Moïse avait pu dissoudre le veau d'or. On connait à ce sulfure des applications plus utiles.

C'est toujours avec le sulfure d'or qu'on obtient le lustre, dit Burgos, que l'on applique sur un grand nombre

d'objets de poterie ; seulement le procédé employé pour la préparation du sulfure n'est pas indifférent. Voici celui qu'on a employé depuis long-temps. On prend une partie d'or en poudre, trois parties de potasse du commerce et neuf parties de soufre, on triture bien ces trois matières. On fait rougir un creuset, et on y projette le mélange ci-dessus. On referme le creuset, on laisse fondre la matière et on la coule.

On la fait alors dissoudre dans l'eau ; la dissolution est verte, et si on y versait sur-le-champ de l'acide nitrique ou acétique, il se produirait un précipité jaune qui ne serait pas d'un bon emploi. Mais en la laissant à l'air, il se fait spontanément un précipité d'un beau vert, et la dissolution devient jaune. Alors les acides y produisent un précipité d'un brun bistre, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave avec soin et qu'on broie à l'essence, en y ajoutant 1/8 ou 1/10 de sous-nitrate de bismuth, auquel on peut ajouter un peu de borax.

Ce mélange s'applique au pinceau, très-mince, par couches successives. On le cuit au feu de carmin. Il faut éviter l'introduction des flammèches et étincelles, et surtout se rappeler qu'il se dégage de l'acide sulfureux en abondance pendant sa cuisson, ce qui pourrait nuire aux pièces qu'on serait tenté de placer dans le même four.

Il est probable que ce procédé, que l'on a appliqué avec succès à Paris sur porcelaine, est aussi celui dont on fait usage en Angleterre et ailleurs pour les poteries communes. Du moins, on s'en est également servi à Paris avec le même avantage. On appliqne le sulfure pur et sans fondant sur les poteries colorées, à couverte transparente et plombifère, après l'avoir broyé à l'essence.

On a trouvé de l'avantage à préparer le sulfure d'or par un procédé plus correct, qui consiste à traiter une dissolution aqueuse de chlorure d'or très-étendue, c'est-à-dire contenant un gramme d'or par litre, au moyen d'une dis-

solution de sulfure de potassium. Il faut que le précipité de sulfure d'or soit d'une couleur brun chocolat. On a remarqué que le burgos réussissait moins bien, s'il était plus jaune, ce qu'on attribue à la présence d'un excès de soufre provenant de l'emploi d'un polysulfure de potassium. On trouve également que le procédé n'a pas un entier succès lorsque le sulfure obtenu est d'une couleur trop brune, ce qu'on attribue à la présence d'un excès de chlorure d'or qui a pu fournir de l'or réduit. Il est donc essentiel d'essayer les doses, qu'il est difficile de préciser à cause de l'inconstance du sulfure de potassium qu'on emploie. Mais une fois prévenu des écueils, il est facile de les prévoir et de les éviter.

Phosphure d'or.

2312. Le phosphure d'or est blanc-jaunâtre ; sa cassure est brune ; il se décompose en partie par la chaleur et entièrement par le grillage. On l'obtient directement par voie sèche. On peut aussi le préparer, en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution d'or. Il se précipite alors une poudre brune qui m'a paru consister souvent en or métallique. Je crois toutefois, que lorsque la dissolution d'or est très-étendue et qu'on la verse goutte à goutte dans une dissolution d'hydrogène phosphoré, il se forme un phosphure d'or. Il faut conserver un excès d'hydrogène phosphoré dans la liqueur, car le chlorure d'or décompose le phosphure d'or.

Arséniure d'or.

2313. L'arséniure d'or s'obtient en chauffant l'arsenic avec des feuilles d'or : lorsqu'on chauffe doucement, les vapeurs arsenicales entourent l'or et s'y combinent. Cet arséniure est gris-métallique et très-cassant ; il se décompose facilement par le grillage, et il ne reste pas d'arsenic dans l'or.

L'arsenic rend l'or très-cassant. 1/900 d'arsenic suffit pour lui faire perdre de sa malléabilité, mais le métal ne change pas d'aspect. 1/240 le rend gris et cassant.

Or fulminant.

2314. On connaît sous ce nom deux combinaisons distinctes.

La première s'obtient en mettant le peroxide d'or en digestion avec de l'ammoniaque caustique. Il prend une couleur olive foncé. Séché à 100°, il donne une poudre remarquablement fulminante par la chaleur, le choc ou le plus léger frottement. 100 parties d'oxide d'or en fournissent 120 d'or fulminant. Une chaleur voisine du point où il détone, lui fait perdre sa propriété fulminante, quand elle est long-temps prolongée. L'acide hydrochlorique excepté, les acides ont peu d'action sur lui. Cette circonstance explique comment il se fait que l'oxide d'or mis en contact avec les sels ammoniacaux, puisse leur enlever l'ammoniaque et mettre leur acide en liberté. Il possède du reste, les principales propriétés du composé suivant.

Le premier renferme évidemment de l'azoture d'or, de l'ammoniaque et de l'eau. Il contient :

		Calculé.	Trouvé.
Azoture.	2 at. or	77,6	76,1
	2 at. azote	11,0	9,0
Ammoniaque.	2 at. azote		
	6 at. hydrog.	2,3	14,9
Eau.	6 at. hydrog.		
	3 at. oxigène	9,1	
		100,0	100,0

Le second composé est plus généralement connu. C'est celui qu'on obtient en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de chlorure d'or. Il se forme un précipité floconneux jaune rougeâtre que l'on peut recueillir sur un filtre, laver à l'eau chaude et sécher à 100°, sans crainte. Ce composé détone par le choc ou le frottement, mais

moins facilement que celui qui précède. Il détone à 140°, avec violence, en déprimant ou déchirant les lames de cuivre sur lesquelles on le place ordinairement, pour le faire détoner. Un décigramme de cet or fulminant produit une explosion comparable à celle d'un pistolet. Quand on le place dans un vase métallique très-fort et qu'on ferme l'ouverture par une vis, la décomposition par le feu s'opère sans explosion. Il peut tout au plus arriver que le vase se déchire et alors les gaz s'échappent par la fente. Placé dans un pistolet, l'or fulminant déplace à peine le projectile et agit avec bien moins d'efficacité que la poudre à canon. Mêlé avec de la silice, de la chaux ou toute autre poudre inerte, il se décompose sans explosion, pourvu que le mélange soit bien intime. Il fournit de l'eau, de l'azote, de l'ammoniaque et laisse pour résidu une poudre d'un pourpre vif qui contient de l'or très-divisé. Mêlé de soufre, il se décompose sans explosion et laisse de l'or en poudre. Les oxides de cuivre, de plomb le détruisent sans détonation. L'acide hydrochlorique le dissout et forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque et d'or. L'hydrogène sulfuré le décompose; il forme du sulfure d'or et de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

Il paraît que lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans du chlorure d'or, le premier résultat consiste en une combinaison de ces deux corps, d'où résulte un chlorure ammoniacal. Mais presque aussitôt, l'excès d'ammoniaque réagissant sur le chlorure d'or, le transforme en un azoture qui demeure uni à l'ammoniaque et produit ainsi un azoture ammoniacal semblable au précédent. Comme le chlorure ammoniacal paraît doué d'une assez grande stabilité, il faut des lavages extrêmement prolongés et faits avec de l'eau chargée d'ammoniaque pour faire disparaître tout le chlore du précipité. Voici la composition d'un or fulminant préparé sans cette précaution :

Or. . . .	73,0
Azote. . .	9,8
Chlore. .	4,5
Hydrog. .	2,2
Oxigène..	10,5
	100,0

Pourpre de Cassius.

2315. On donne le nom de précipité pourpre de Cassius à un dépôt qui se forme, quand on mêle une dissolution de sels mixtes d'étain avec une dissolution d'or.

La composition du précipité pourpre et sa nature méritent quelques détails. Ses usages remarquables ont fixé sur lui l'attention des chimistes les plus célèbres. On l'emploie en effet, dans la peinture sur porcelaine, dans la peinture sur verre, pour produire les pourpres, les roses et les violets.

Voici comment on le prépare.

On fait dissoudre de l'or fin dans une eau régale formée d'une partie d'acide hydrochlorique et deux d'acide nitrique. L'or étant dissous, on étend la liqueur d'eau et on filtre; après la filtration, on l'étend de beaucoup d'eau.

D'un autre côté, on prépare avec beaucoup de soin une dissolution d'étain dans de l'eau régale faible, préparée avec une partie d'acide nitrique étendu dans deux parties d'eau pure, auquel on ajoute trente grammes de sel marin pour chaque kilog. d'acide faible. Cette eau régale sert à dissoudre de l'étain de Malaca bien pur et en grenaille ou en feuilles; on en jette d'abord un petit morceau dans l'acide, et quand il est dissous on en ajoute un autre, et ainsi de suite jusqu'à ce que la dissolution soit d'un jaune clair. Il faut que cette opération se fasse dans un lieu frais et bien lentement. La dissolution étant finie, on filtre et on étend d'eau.

Alors on précipite la dissolution d'or par celle d'étain ; mais il faut encore observer une multitude de précautions.

En général, on étend d'eau la dissolution d'or et on y ajoute goutte à goutte la dissolution d'étain, étendue elle-même d'environ cent fois son volume d'eau. Tous les artistes sont d'accord sur ce point, qu'à chaque opération, il faut déterminer par tâtonnement les proportions d'eau à employer; on donne la préférence à celles qui fournissent la plus belle couleur. Les uns versent la dissolution d'or dans celle d'étain, les autres versent la dissolution d'étain dans celle d'or. Tous opèrent l'affusion, goutte à goutte, en agitant sans cesse. Mais malgré le soin qu'on met à opérer le mélange, les résultats sont moins assurés par la première méthode que par la seconde.

Les dissolutions étant étendues des quantités convenables d'eau, on place dans un grand vase la dissolution d'or, on y fait tomber, goutte à goutte, la dissolution d'étain, on agite sans cesse et on s'arrête dès que la liqueur prend la teinte du gros vin rouge.

On laisse reposer le liquide, et bientôt, il s'y forme de gros flocons pourpres qui se rassemblent au fond du vase. Toutefois, la précipitation du pourpre n'a lieu qu'autant que l'eau retient quelque sel en dissolution; dans le cas actuel, il y a du nitrate d'ammoniaque et du nitrate de soude, qui déterminent la précipitation. Si le procédé employé ne donnait pas lieu à des sels alcalins, on ajouterait une dissolution de sel marin ; la précipitation se ferait de suite.

Quand le pourpre est bien rassemblé, on décante l'eau surnageante. On le lave à plusieurs reprises par décantation ; enfin on le recueille sur un filtre. Quand il est en gelée, on le broie avec son fondant, puis on fait sécher le mélange (1518).

Le pourpre de Cassius se forme toujours quand on pré-

cipite une dissolution d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain, ou bien par une dissolution nitrique d'étain, comme celle dont on vient de décrire la préparation. Sa formation exige assez de sel de protoxide d'étain pour réduire l'or et en outre une quantité égale d'étain à l'état de sel de peroxide pour le moins.

Les sels de protoxide d'étain purs ne produisent jamais de pourpre de Cassius; ils donnent un précipité brun et souvent même de l'or très-divisé sous la forme bleue ou verte, qu'il affecte en pareil cas. Ils ramènent au même état le pourpre de Cassius bien préparé et le virent au fauve ou au brun. Les sels de deutoxide d'étain purs sont sans action sur les dissolutions d'or. Ils tournent au violet le pourpre de Cassius.

Les dissolutions d'or n'agissent sur le pourpre de Cassius que par leur excès d'acide.

Ces divers résultats expliquent et motivent la plupart des précautions mises en usage, pour la préparation du pourpre de Cassius.

Proust a étudié avec soin ce composé remarquable, et il a parfaitement établi que l'or ne pouvait y être admis à l'état de simple mélange. En effet, broyé avec du mercure, il ne donne pas la moindre trace d'amalgame. Mis en contact avec de l'ammoniaque, il se dissout sur-le-champ et le colore d'une teinte pourprevive et intense. Cette dissolution peut être étendue d'eau et filtrée plusieurs fois sans s'altérer. L'ébullition, en chassant l'ammoniaque, fait reparaître le pourpre. Les acides en saturant l'ammoniaque précipitent le pourpre. Ces faits sont décisifs et montrent que le pourpre ne peut être regardé comme un mélange qui contiendrait de l'or très-divisé.

L'eau régale faible attaque le pourpre de Cassius; elle dissout l'or et l'oxide d'étain. Mais, quand le pourpre a été calciné, elle ne dissout que l'or et attaque à peine l'oxide d'étain. Le pourpre, mis en contact avec de l'acide

hydrochlorique, donne de l'or pur et du perchlorure d'étain; l'effet est lent. L'acide nitrique lui enlève un peu d'étain, avive sa teinte, mais ne l'amène jamais à l'état d'or pur; il dissout à la fois du peroxide d'étain et un peu d'or. L'acide sulfurique agit à peu près de même.

Le pourpre de Cassius est un hydrate, mais il peut perdre son eau sans éprouver d'autre changement, dans sa composition. Celle-ci a été examinée par divers chimistes, qui sont loin d'être d'accord.

	Proust.	Oberkampf.		Buisson.	Berzélius.
	Beau pourp.	Beau pourp.	Très-violet.	Beau pourp.	Beau pourp.
Or	24	79,4	40	28,5	28,35
Acide stanniq.	76	20,6	60	65,9	64,00
Chlore	0	0,0	0	5,2	0,00
Eau	0	0,0	0	0,0	7,65
	100	100,0	100	99,6	100,00

Oberkampf n'a certainement pas opéré sur des pourpres préparés convenablement.

Il paraît que M. Buisson a fait l'analyse d'un pourpre mal lavé. Toutefois, rien n'empêche que le précipité pourpre, au moment de sa formation, ne contienne de l'oxichlorure d'étain; il est certain seulement que celui-ci est décomposé par les lavages, et que le pourpre bien lavé ne contient plus de chlore.

Le pourpre de Cassius sec est donc un composé contenant 30 d'or et 70 d'acide stannique pour 100. Reste à savoir dans quel ordre les élémens sont combinés.

Macquer a fait le premier une remarque, d'où est venue plus tard l'opinion adoptée par quelques chimistes. Tout en confessant que cet état pourpre de l'or n'est pas bien connu, il observe que l'or très-divisé se présente toujours avec une couleur pourpre. Proust, qui savait fort bien que les anciens chimistes tiraient des couleurs pourpres de beaucoup de préparations d'or qui ne peuvent guères don-

ner que de l'or très-divisé, penche en faveur de cette opinion, tout en établissant qu'il existe une différence immense entre l'or le plus divisé possible par les autres agens chimiques et celui que renferme le pourpre de Cassius. Il le conçoit donc comme s'y trouvant à un état de combinaison particulier; mais dans les idées actuelles, l'or ne peut s'y rencontrer qu'à l'état d'oxide, car rien n'indique la possibilité d'unir un oxide avec un métal. Oberkampf adopte à peu près l'opinion de Proust.

Dans ces derniers temps, M. Buisson a cherché à démontrer que l'or s'y trouvait à l'état métallique; M. Robiquet a soutenu l'opinion contraire. Ces discussions roulent sur un malentendu. En effet, personne ne conteste la possibilité de se procurer des couleurs pourpres avec l'or très-divisé. Les pourpres produits par l'or fulminant, par le sulfure d'or, etc., sont là pour l'attester. Mais il me semble que ces pourpres ne sont point solubles dans l'ammoniaque, et c'est là ce qui caractérise le pourpre de Cassius et le met dans une classe à part.

Le pourpre de Cassius peut être envisagé de deux manières; comme un mélange de stannate et d'aurate de protoxide d'étain, ou bien comme un stannate double de protoxide d'étain et d'un oxide d'or particulier. Cette dernière opinion me semble la plus vraisemblable. Voici, du reste, comment on peut exprimer sa composition dans les diverses hypothèses :

Or et acide stannique. . . . . . $St^6\ O^{12} + Au^2$
Stannate et aurate de protoxide. $St^3\ O^6,\ St^2\ O^2 + Au^2\ O^3\ St\ O.$
Stannates d'or et d'étain . . . . $St^2\ O^4,\ St^2\ O^2 + St^2\ O^4,\ Au^2\ O^2,$
Le pourpre hydraté contient en outre $H^{12}\ O^6$.

Il résulte de là, que si on veut produire un pourpre constant, il faut employer 2 at. de perchlorure d'or, 3 at. de protochlorure d'étain et 3 at. de perchlorure d'étain, en ayant soin d'opérer avec les précautions prescrites plus

haut. Il est évident, que si la composition du pourpre de Cassius varie, cela tient aux proportions. Un excès de protochlorure d'étain y introduit de l'or métallique; un excès de perchlorure d'étain y porterait de l'acide stannique. Un excès d'acide mettrait de l'or à nu, etc.

S'il reste encore quelque incertitude, sur la nature de l'oxide d'or qui fait partie du pourpre de Cassius, cette incertitude est bien plus grande encore, en ce qui touche l'état des élémens dans le pourpre employé comme couleur et chauffé au rouge avec un fondant. C'est là le malentendu de toutes les discussions. S'il existe un oxide d'or dans le pourpre ordinaire, cet oxide résiste-t-il à l'action d'une chaleur rouge, c'est ce que je ne voudrais certes pas décider avant qu'on ait fait à ce sujet des expériences directes. Mais il est évident, que tout en admettant la composition que je suppose au pourpre de Cassius, on peut croire que ce pourpre exposé au feu se convertit en or très-divisé et en acide stannique. Dès lors, la couleur pourpre qu'il fournit aux peintres, finirait par être semblable à celle qu'on peut obtenir par l'or très-divisé, à l'aide de toute autre méthode.

Alliages d'or.

2316. Il est possible que l'or forme avec le potassium une combinaison analogue à celle du cuivre. Au moins Black assure-t-il, qu'en chauffant long-temps l'or avec du charbon, on lui fait prendre la belle couleur jaune, qu'à Venise on sait donner aux sequins.

L'or et le manganèse peuvent s'allier. Il ne peut entrer plus de 12 centièmes de manganèse dans l'alliage qui est gris-métallique, cassant, grenu et peu fusible.

Le fer et l'or s'allient facilement, et l'alliage est difficile à décomposer; on s'en sert pour faire de l'or de différentes couleurs. L'alliage qui renferme 1/12 de fer est jaune-pâle; celui qui en renferme depuis 1/5 jusqu'à 1/6 est

d'un jaune gris; enfin l'alliage de 3 ou 4 de fer pour 1 d'or est d'un gris-blanc, très-dur. Ces alliages prennent la trempe et peuvent fournir des outils tranchans.

L'or paraît pouvoir s'allier avec le cobalt et le nickel. Ces alliages sont cassans.

L'antimoine et l'or se combinent facilement et directement; la couleur jaune de l'or en est affaiblie. Ces alliages sont très-cassans; ils ne sont pas décomposés par la chaleur, mais ils le sont à peu près complètement, par le grillage.

L'étain et l'or s'allient facilement; il peut en résulter quelques alliages qui sont ductiles, mais leur couleur est pâle ou même tout-à-fait blanche. Quand il y a 10 à 12 pour 100 d'étain, les alliages sont cassans. M. Mercadieu ayant soumis ces alliages à l'action de l'acide nitrique, a vu que l'or restait à l'état de pourpre de Cassius; il faut pour cela se servir d'un alliage très-riche en étain. L'acide hydrochlorique, au contraire, dissout l'étain et laisse de l'or très-divisé.

Le zinc et l'or forment des alliages cassans; il y en a de durs et de très-polissables.

Le bismuth forme avec l'or des alliages cassans. Il suffit de 1/1920 de bismuth pour rendre l'or cassant. Quand on fait fondre ces deux métaux dans deux creusets placés dans le même fourneau, la malléabilité de l'or est altérée. Avec 8 pour 100 de bismuth, on obtient un composé cassant, d'un jaune pâle.

Le plomb s'allie à l'or en toutes proportions et forme des alliages peu ductiles. Un alliage contenant 8 pour 100 de plomb possède encore la couleur de l'or; mais il a une extrême fragilité. Avec 1/1920 de plomb, on fait déjà perdre à l'or un peu de sa malléabilité.

Le cuivre s'allie en toutes proportions avec l'or, sans en changer la couleur. La densité diminue, mais aussi la dureté est plus grande. On se sert de ces alliages pour fa-

briquer la monnaie et les bijoux. Sa couleur n'est pas aussi belle que celle de l'or; mais on corrige ce défaut par divers agens qui peuvent dissoudre le cuivre à la surface, pour faire paraître la véritable couleur de l'or.

En France, les monnaies d'or renferment 900 d'or et 100 de cuivre. Les bijoux d'or y ont trois titres, savoir : 750, 840 et 920 millièmes d'or; le reste est encore du cuivre.

L'alliage des bijoux est exposé à se ternir à l'air, à cause de la forte proportion de cuivre qu'il renferme. On le nétoie facilement en le passant dans de l'ammoniaque caustique et le lavant ensuite à grande eau.

Le mercure et l'or se combinent facilement, même à froid. En plongeant l'or dans un bain de mercure, l'amalgame se produit, mais la combinaison se fait plus vite quand on chauffe : le mercure peut dissoudre beaucoup d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame au maximum est mou comme de la cire et peut se pétrir. On se sert, pour dorer le bronze, d'un amalgame formé de huit ou neuf parties de mercure pour une d'or. L'amalgame liquide de mercure, étant pressé dans une peau de chamois, laisse pour résidu une masse pâteuse formée de 2 parties d'or et de 1 de mercure.

L'or et l'argent se combinent bien; les alliages sont très-ductiles. Il faut peu d'argent pour pâlir la couleur de l'or. 5 pour 100 d'argent changent déjà beaucoup sa couleur. L'or vert est un alliage qui contient 29 à 30 pour 100 d'argent; les bijoutiers l'emploient quelquefois.

Analyse des matières aurifères.

2317. Les propriétés de l'or sont si tranchées que sa présence complique peu les analyses.

L'or se dose toujours à l'état métallique et presque toujours par voie sèche, c'est-à-dire par la coupellation. Dans

les analyses par voie humide, on le précipite encore à l'état métallique, on le recueille et on le fait chauffer, ou bien on le fond dans une coupelle, et pour que l'opération réussisse, on y ajoute un peu de borax. Pour précipiter l'or, on se sert du sulfate de protoxide de fer. Le précipité bien lavé, digéré avec un peu d'acide hydrochlorique et lavé de nouveau, est toujours de l'or pur. On emploie aussi quelquefois le nitrate de protoxide de mercure pour précipiter l'or. Le précipité lavé avec soin et chauffé au rouge dans un creuset de porcelaine, laisse de l'or très-pur. Enfin, on peut encore se servir d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'or, car le sulfure obtenu se réduit en or métallique par une chaleur rouge obscure.

L'or se sépare de beaucoup de métaux par l'acide nitrique. Quand on emploie cet acide, il faut observer qu'il y a un peu d'or dissous par l'acide nitreux qui se produit. On sépare encore l'or de certains métaux par l'acide sulfurique concentré; cette séparation est plus difficile, parce qu'elle ne peut avoir lieu qu'à l'ébullition. Enfin, on sépare l'or par l'eau régale; l'or se dissout; tantôt, la substance alliée reste dans le résidu, comme l'argent; tantôt, tout se dissout, on ajoute du protosulfate de fer, et l'or se précipite en poudre.

Presque toujours l'or se sépare des métaux par voie sèche, excepté de l'argent et du platine que l'on en sépare par l'opération du départ.

2318. L'or et le fer se séparent par la litharge en scorifiant; les scories renferment tout le fer. On emploie aussi un mélange de litharge et de plomb. On peut traiter encore avec du soufre et un alcali : le sulfure double d'or et d'alcali qui se forme se dissout dans l'eau, tandis que le sulfure de fer n'y est pas soluble.

L'or et le zinc ne peuvent se séparer par voie sèche, qu'au moyen de la scorification avec de la litharge, ou bien par la calcination avec du sublimé corrosif. Par voie humide,

l'analyse n'offre aucune difficulté. On dissout dans l'eau régale et on précipite par le protonitrate de mercure; la liqueur filtrée est précipitée, à son tour, par le carbonate de soude. Les deux précipités calcinés au rouge consistent en or pur et en oxide de zinc pur.

L'or et le laiton se rencontrent souvent ensemble. On ne peut coupeller l'alliage à cause du zinc : on commence par scorifier avec la litharge et on coupelle après. Il faut scorifier lentement, parce que le zinc en s'oxidant rapidement entraîne de l'or.

L'or et l'étain se séparent en scorifiant l'alliage avec le plomb, la litharge et le borax; mais souvent, l'or retient une petite partie d'étain. Pour opérer la séparation complète, on emploie l'action du sulfure d'antimoine. Celui-ci fond et il agit promptement sur les alliages; on laisse refroidir lentement. Il se forme une matte, et le culot est de l'antimoniure d'or. On le met dans une coupelle; on projette le vent d'un soufflet sur le bain liquide, et on fait ainsi une véritable coupellation qui oxide l'antimoine et le vaporise. A la fin, il faut chauffer fortement et donner beaucoup de vent. Quand le bain se refroidit, la séparation se fait mal; la séparation est complète, quand la croûte d'oxide qui recouvre le bain ne se forme plus. Le culot refroidi est ordinairement de l'or pur. S'il reste encore de l'antimoine, on le chauffe avec du sublimé corrosif ou avec du nitre, et l'or se trouve ramené à l'état de pureté parfaite. Si l'or est pur, la surface est lisse, très-jaune. S'il renferme de l'antimoine, elle est cristalline, terne.

En chauffant de suite, les alliages d'or et d'étain ou d'antimoine avec le sublimé corrosif, on obtient plus vite l'or pur. Il se forme alors des chlorures volatils de ces métaux, le mercure se dégage et l'or demeure seul et pur dans le creuset.

2319. L'or et l'argent se rencontrent si souvent ensemble

et leur dosage ainsi que leur séparation offrent tant d'intérêt qu'on a imaginé plusieurs méthodes pour l'analyse ou le traitement de ces alliages. Quant à l'analyse, elle se fait toujours par la coupellation. Le traitement, qui est ici une sorte d'analyse sur une grande échelle, s'exécute par divers moyens. Nous nous contenterons de décrire ceux qui s'appliquent à l'essai des matières aurifères, réservant pour la métallurgie de l'or tous les détails relatifs à l'exploitation proprement dite.

Quand on a un alliage d'or et d'argent avec d'autres métaux, il est souvent facile d'enlever ces derniers par la coupellation et de ramener les alliages compliqués à un alliage simple d'or et d'argent. On traite alors ce dernier par l'acide nitrique qui s'empare de l'argent et qui laisse l'or pur. Mais pour bien réussir, il faut observer un certain nombre de précautions. Pour en rendre l'exposition plus claire, nous allons examiner successivement le traitement à suivre pour les divers alliages qui se présentent dans l'art de l'essayeur. Ce sont les alliages d'or et de plomb, d'or et de cuivre, d'or et d'argent, d'or et de platine ou des mélanges de ces alliages binaires.

2320. L'alliage d'or et de plomb se traite comme celui d'argent et de plomb. L'opération est même moins délicate, car il ne se perd pas d'or. Les phénomènes sont d'ailleurs les mêmes; il faut faire la coupellation à la plus haute température du fourneau, parce que l'or ne se volatilise pas et ne pénètre pas la coupelle comme l'argent. On assure cependant que la coupelle en contient quelquefois des traces. Le bouton d'or ne roche jamais; aussi n'est-il pas nécessaire de ramener la coupelle sur le devant de la moufle; on peut la laisser au fond, jusqu'à la fin de l'essai. La simple coupellation réussirait donc pour séparer l'or et le plomb; mais comme on a presque toujours besoin de s'assurer que l'or ne contient pas d'argent, il est rare que cette coupellation ne soit pas suivie d'une opération analogue à

celle qui a pour objet de vérifier le titre des alliages d'or et d'argent. La coupellation faite, on aurait, en effet, un alliage d'or et d'argent qu'il faudrait traiter par des procédés appropriés à sa composition.

2321. L'or et le cuivre se séparent bien par la coupelle, en ajoutant du plomb; mais le cuivre est retenu plus fortement par l'or qu'il ne l'est par l'argent. Il faut 16 parties de plomb pour 1 partie de cuivre. En général, il faut deux fois plus de plomb pour les alliages d'or et de cuivre que pour ceux d'argent et de cuivre. Dans presque tous les essais d'or et de cuivre, on a à séparer de l'argent ou du moins à vérifier si l'or ne contient pas d'argent, en sorte que l'on en revient encore à la méthode employée dans les essais d'or, de cuivre et d'argent, qui est la plus générale.

Quand le cuivre est allié à de très-petites quantités d'or, la coupellation directe fournirait des résultats incertains. On doit alors procéder par voie humide ou bien concentrer l'or dans l'alliage avant de le coupeller.

Le soufre réussit assez bien, à cause de son affinité ponr le cuivre, qui permet de sulfurer une grande quantité du cuivre contenu dans l'alliage sans toucher à l'or qu'il renferme. On granule donc l'alliage et on le mêle avec une quantité de soufre insuffisante pour sulfurer tout le cuivre. On fond le tout dans un creuset et on a un alliage plus riche en or que le précédent, et une matte qui ne renferme pas d'or. On reprend l'alliage, on le granule, et on le traite de nouveau par le soufre. Quand l'alliage est suffisamment enrichi, on le coupelle. Il est nécessaire d'essayer les mattes pour reconnaître si elles ne renferment pas d'or. Leur essai se fait par lavage comme celui des pyrites aurifères.

2322. L'or et l'argent sont fréquemment alliés ensemble; on les sépare par voie humide et par voie sèche; la voie humide est la plus sûre.

On sépare l'or et l'argent par voie humide de trois manières différentes : par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique et par l'eau régale. Quand les métaux sont combinés en certaines proportions, l'acide nitrique les sépare complètement. Mais si l'argent n'est pas en excès, l'or qui ne se dissout pas en retient un peu. S'il y a un grand excès d'argent, tout l'argent est séparé; mais on obtient l'or en poudre, et il est difficile de le séparer sans déchet. Si l'alliage contient une partie d'or et trois d'argent, l'acide nitrique opère bien la séparation, et le résidu d'or est en masse poreuse. D'après cela, on s'arrange pour que l'alliage contienne cette proportion. Pour y parvenir, on fait un essai préliminaire et on ajoute de l'argent ou de l'or suivant le besoin. Quand on a l'habitude, on ne fait pas cet essai, parce qu'on connaît la composition approchée de l'alliage à sa couleur et aux indices qu'il donne sur la pierre de touche.

On fait l'addition en mêlant les matières en morceaux et les alliant dans une coupelle avec un peu de plomb. On coupelle, puis on applatit le bouton sur l'enclume; on le recuit ensuite et on le lamine jusqu'à une certaine épaisseur, afin qu'après l'action de l'acide nitrique, la feuille ait encore un peu de solidité On donne ordinairement à ces feuilles 1/6 de ligne d'épaisseur; l'alliage laminé est recuit et roulé en un cornet qu'on introduit dans un matras d'essayeur, puis on y verse de l'acide nitrique pur et on chauffe. Autrefois, on prenait 37 parties d'acide nitrique à 20°, et on faisait bouillir pendant quinze ou vingt minutes; on décantait et on ajoutait de l'acide à 32°, on faisait encore bouillir pendant huit minutes, et l'essai était terminé.

M. Vauquelin veut que l'on fasse bouillir 60 parties d'acide à 22° pendant vingt-cinq minutes, qu'on le remplace ensuite par de l'acide à 32°, qu'on fait bouillir pendant huit minutes. Ce procédé n'offre aucune incertitude, quand

l'essai s'exécute sur de l'or allié d'une certaine quantité de cuivre. Mais il n'en est plus ainsi, quand on essaie de l'or fin. On remarque qu'il reste toujours un peu d'argent avec l'or dans ce cas. La surcharge que l'on observe alors n'est guère que de 2 ou 3 millièmes; mais elle est déjà trop grande alors, et elle devient intolérable, quand elle est plus forte, ce qui arrive quelquefois. On a cherché à l'éviter, et on réussit en employant le procédé suivant dû à M. Chaudet. On prend 0,500 de l'or fin à essayer; on le coupelle avec 1,500 d'argent et 1,000 de plomb. On forme avec le bouton de retour une bande de trois pouces que l'on roule en cornet. On met celui-ci dans le matras avec de l'acide à 22°, que l'on fait bouillir pendant trois à quatre minutes. On le remplace par de l'acide à 32°, et on fait bouillir pendant dix minutes, on décante ce dernier et on le remplace par de l'acide à 32°, qu'on fait bouillir encore pendant huit ou dix minutes.

L'or ainsi traité, est très-pur; on lave le cornet et on le met sans le briser dans un petit creuset perméable à l'eau; on chauffe le creuset au rouge naissant sous la moufle, l'or prend l'éclat métallique, et le cornet devient solide. On le retire du creuset et on le pèse.

2323. Le départ par l'acide sulfurique est difficile à employer en petit, mais on s'en sert souvent en grand, et il donne de l'or très-pur; on commence par inquarter l'or, puis on le lamine ou on le grenaille et on le traite par l'acide sulfurique. On se sert d'acide très-pur et surtout bien exempt d'acide nitrique. Ordinairement, on prend de l'acide du commerce que l'on distille avec du soufre pour le débarrasser d'acide nitrique et qu'on fait bouillir ensuite, pour le priver d'acide sulfureux qui du reste ne serait pas nuisible. En petit, l'opération est assez difficile, parce qu'il faut faire bouillir l'acide sulfurique avec l'alliage pour dissoudre tout l'argent. Quand le départ est fait, il faut laver le résidu. Il est néces-

saire d'employer un excès d'acide. On pourrait sans doute employer dans l'essai des matières d'or, ce procédé qui est suivi maintenant avec tant de profit pour leur affinage en grand. Mais pour éviter les inconvéniens du maniement de l'acide sulfurique, il faudrait placer cet acide dans une bouilloire en platine, en mettre un grand excès qui pourrait servir à un grand nombre d'essais et y porter le cornet dans un petit réseau de platine qu'on laisserait plongé pendant le temps jugé nécessaire. On aurait deux bouilloires semblables, l'une garnie d'acide pur, l'autre contenant de l'acide déjà chargé de sulfate d'argent; la dernière servirait à commencer le départ, la première serait employée pour le terminer.

2324. Le départ par l'eau régale se fait, quand il y a beaucoup d'or dans l'alliage. On transforme ainsi l'argent en chlorure insoluble et l'or se dissout. Voilà pourquoi on le nomme le *départ inverse*. On décompose ce chlorure d'argent pour avoir l'argent. On précipite l'or par le sulfate de fer, et on coupelle ce précipité avec du plomb.

2325. Les départs par voie sèche sont au nombre de deux. Le départ concentré et le départ sec.

Le départ concentré se fait avec un cément nommé cément royal. On réduit l'or en feuilles minces, puis on le stratifie dans un creuset avec le cément qui est composé de quatre parties de briques pilées, d'une partie de sulfate de fer calciné et d'une partie de sel marin. On se sert aussi d'un mélange d'hydrochlorate d'ammoniaque et de sel marin, au lieu de sel marin pur; mais, il est évident que le sel ammoniac annule l'effet des autres substances. Il résulte de la réaction des élémens du premier de ces cémens une certaine quantité de chlore qui s'unit à l'argent avant de toucher l'or. On emploie quatre parties de cément pour une d'alliage. Après la stratification, on chauffe graduellement au rouge sombre. On laisse ainsi le creuset pendant vingt-quatre heures; l'argent passe à l'état de chlo-

rure; mais il arrive toujours que les lames ne sont attaquées qu'à une certaine profondeur, et que le centre contient encore de l'argent; il faut alors les refondre, les laminer et les traiter de nouveau. Les cémens agissent plus fortement sur l'argent que l'acide nitrique, et on peut par ce moyen séparer tout l'argent ou presque tout l'argent des alliages pauvres en argent que l'acide nitrique n'attaquerait pas. L'opération terminée, on fond le cément lui-même avec du plomb et de la litharge et tout l'argent se retrouve dans le culot de plomb, qu'il faut alors coupeller.

Cette méthode, employée autrefois, ne l'est plus aujourd'hui. Elle est trop lente et trop incertaine. On voit qu'elle a beaucoup d'analogie avec celle que les bijoutiers emploient pour ramener à l'état d'or pur, la surface des bijoux trop pauvres en or. Il suffit de les chauffer dans le cément royal, pendant un temps déterminé, pour leur enlever le cuivre superficiel, de sorte que la surface présente alors de l'or pur et en possède l'éclat, quand elle est finie et polie.

Les joailliers et les orfévres, pour aviver le mat de l'or, emploient aussi le procédé suivant qui rentre toujours dans la même classe de réaction. On prend une partie d'alun, une de sel marin et deux parties de nitre; on fait fondre le tout dans le moins d'eau posible et on le fait bouillir sur l'or à aviver jusqu'à siccité, puis on lave la pièce.

2326. Le départ sec que l'on a mis à profit dans beaucoup d'occasions, repose sur l'action du soufre qui se combine avec l'argent et non point avec l'or. On employait autrefois ce procédé pour les alliages plus riches en or. On réduit l'alliage en grenailles creuses et volumineuses; on prend ces grenailles encore mouillées et on y mêle de la fleur de soufre. On emploie 1 à 1,5 de soufre pour 1 d'alliage. On place le mélange dans un creuset et on le chauffe longtemps à une chaleur rouge sombre, puis on pousse à la

fusion. L'or reste quelquefois disséminé. Cet effet se présente surtout, quand il y a excès de soufre et que tout l'argent s'est transformé en sulfure. Dans cette opération, on a surtout pour objet de s'emparer d'une grande portion de l'argent et de transformer l'alliage en un autre plus riche en or et propre au traitement ordinaire par les acides. Il faut que l'alliage obtenu ne renferme pas plus de 12 pour 100 d'or. Quand on met trop de soufre, l'alliage est plus riche, mais quelquefois, on n'obtient pas de culot ou le culot n'a pas la grosseur convenable; il reste alors beaucoup d'or dans la matte. On corrige ce défaut, en désulfurant une partie de l'argent au moyen du fer, qui revivifie une partie de l'argent. Celui-ci se rassemble en culot et entraîne l'or qui serait resté disséminé. Si le culot est trop gros et contient par conséquent trop d'argent, on le traite de nouveau par le soufre. L'alliage obtenu est enfin départi par les acides.

2327. L'essai d'un alliage de cuivre, d'argent et d'or, ou bien celui d'un alliage de cuivre et d'or, est presque toujours facile en opérant, comme on l'a dit plus haut. On inquarte l'alliage, on le coupelle et on départit le bouton de retour, avec les précautions indiquées.

Il n'en est plus ainsi, quand l'alliage renferme du platine. L'essai présente alors de grandes difficultés. En général, pour séparer le platine de l'or avec exactitude, on se base sur une propriété remarquable du platine. Allié à l'argent, ce métal devient soluble dans l'acide nitrique. Il en résulte qu'en inquartant convenablement l'alliage, le coupellant et traitant le bouton par l'acide nitrique, on peut avoir un résidu d'or pur. En traitant le bouton par l'acide sulfurique, on dissoudrait au contraire l'argent seul. La coupellation enleverait seulement le cuivre.

Ainsi, en supposant qu'on ait un alliage quaternaire de cuivre, argent, platine et or, on le coupellera et on pesera le bouton; la perte sera égale au cuivre. Le bouton

traité par l'acide sulfurique éprouvera une nouvelle perte égale à l'argent. Le résidu inquarté et repris par l'acide nitrique subira encore une nouvelle perte qui représentera le platine. Le reste sera l'or pur. On trouvera des renseignemens plus étendus à l'occasion du platine.

CHAPITRE XXIII.

Osmium; *Composés binaires et salins de ce métal.*

Les métaux qui font le sujet des derniers chapitres de ce volume appartiennent tous à la mine de platine. Grâces aux belles recherches de M. Berzélius, on peut aujourd'hui en tracer une histoire détaillée et satisfaisante. Nous les étudierons dans l'ordre suivant : osmium, iridium, palladium, rhodium et platine. Cet ordre est celui qui permet le mieux de les envisager sous le point de vue analytique. Ici nous avons peu à nous occuper de l'examen de ces métaux pris à l'état de combinaison avec les métaux précédemment décrits. Excepté pour le platine, on rencontre rarement de tels composés. Mais leur séparation les uns des autres forme un des problèmes les plus délicats de la chimie analytique.

2328. L'osmium est un de ces métaux hermaphrodites qu'il est également permis de placer parmi les corps non métalliques à côté de l'arsenic, et parmi les métaux à côté de ceux que nous lui associons. Ses propriétés sont des plus remarquables. Il fait partie d'un minéral, l'osmiure d'iridium, qui accompagne toujours la mine de platine et duquel on l'extrait. Sa découverte est due à Tennant.

On verra plus bas comment on traite la mine pour en retirer l'acide osmique. Nous supposerons ici cet acide donné.

M. Berzélius se procure l'osmium, au moyen de l'acide osmique qu'il réduit par le mercure. Il se procure une dissolution aqueuse d'acide osmique, il y ajoute assez d'acide hydrochlorique pour transformer tout l'oxide de mercure en chlorure, et une quantité de mercure un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour la réduction. L'acide d'osmique est décomposé par le mercure; il se forme un dépôt qui renferme un amalgame pulvérulent d'osmium et de mercure, un autre amalgame liquide et du chlorure de mercure. Ce dépôt étant chauffé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène sec, le mercure et le chlorure de mercure se dégagent; l'osmium reste en poudre noire, terne et poreuse.

La liqueur qui reste, après la décomposition par le mercure, retient encore de l'osmium. Pour le retrouver, on la sature par l'ammoniaque, on l'évapore à sec et on chauffe au rouge le résidu en vase clos. Le mercure et le sel ammoniac se dégagent. L'oxide d'osmium est réduit par l'ammoniaque et on retrouve l'osmium pour résidu.

Mais de tous les moyens qui fournissent de l'osmium, le plus commode est celui qui a été décrit récemment par M. Berzélius. Il consiste à décomposer par la chaleur, en vase clos, un hydrochlorate double de sesquioxide d'osmium et d'ammoniaque, mêlé avec le tiers ou la moitié de son poids de sel ammoniac. Le métal qui reste est en masse peu cohérente, poreuse, boursouflée, d'un bleu gris et d'un grand éclat métallique.

Ces procédés fournissent de l'osmium pulvérulent; mais par le moyen suivant, M. Berzélius obtient ce métal à l'état compacte. Il fait passer dans un tube chauffé au rouge, sur un espace d'un pouce, un courant d'hydrogène chargé de vapeur d'acide osmique. Il se manifeste une sorte de combustion, on obtient de l'eau, et l'osmium se dépose sous forme d'un anneau compacte et doué du brillant métallique.

Dans ce dernier état, la densité de l'osmium est égale à 10 environ ; à l'état pulvérulent, elle est à peu près égale à 7.

L'osmium ne s'oxide pas, à la température ordinaire ; il ne s'oxide même pas dans l'oxigène à 100° ; mais à une température plus élevée, quand il est pulvérulent, il s'oxide avec ignition. A l'état compacte, il s'oxide sans ignition.

L'acide nitrique dissout lentement, mais complètement l'osmium qui n'a pas subi l'action du feu ; il se forme de l'acide osmique. L'eau régale agit mieux encore, bien qu'il ne se produise pas du chlorure, mais seulement de l'acide osmique. Quand l'osmium a été fortement chauffé, il ne se laisse plus attaquer par les acides.

Le nitre, la potasse, sous l'influence de l'air, transforment l'osmium en acide osmique et présentent les meilleurs agens pour attaquer l'osmium qui a subi l'action du feu ou celui qui fait partie d'alliages naturels.

2329. *Protoxide d'osmium.* A l'état d'hydrate, il est d'un vert foncé, presque noir. Cet hydrate perd son eau, au rouge naissant, sans qu'il se sublime la plus légère trace d'oxide. Les corps oxidans agissent sur cet oxide, comme sur l'osmium lui-même ; les corps désoxidans le réduisent.

Son hydrate se dissout lentement dans les acides, qu'il colore en noir verdâtre. Ces dissolutions ne cristallisent pas ; elles fournissent, par l'évaporation, des résidus verts ou bruns verdâtres et translucides.

On l'obtient, en décomposant par la potasse le chlorure double d'osmium et de potassium. Au bout de quelques heures, la dissolution se trouble et il s'en dépose l'hydrate de protoxide retenant un peu de potasse. La dissolution retient à son tour, à la faveur de l'excès de potasse, un peu d'oxide d'osmium dissous, qui la colore en jaune vert sale. Cet oxide contient

1 at. osmium	1244,21	92,5
1 at. oxigène	100,00	7,5
	1344,21	100,0

Sesquioxide d'osmium. M. Berzélius en admet l'existence dans l'ammoniure.

2330. *Bioxide d'osmium.* On l'obtient en versant du carbonate de soude dans une dissolution saturée de perchlorure d'osmium et de potassium. Au bout de quelque temps, la liqueur se trouble, devient noire et laisse déposer de l'hydrate de bioxide. Si on avait mis un trop grand excès de carbonate de soude, l'oxide se déposerait trop lentement, mais en la chauffant jusqu'à l'ébullition, le dépôt s'effectuerait de suite. Ainsi préparé, le bioxide d'osmium retient de la soude, mais l'acide hydrochlorique la lui enlève, sans le dissoudre lui-même en quantité notable.

On peut aussi le préparer en chauffant un mélange de perchlorure d'osmium et de potassium avec du carbonate de soude sec, au dessous du rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. On lave le résidu à l'eau et à l'acide hydrochlorique ; il reste du bioxide d'osmium.

Le bioxide d'osmium ne se combine pas directement avec les acides ; il joue toutefois le rôle de base salifiable, mais les sels qu'il forme s'obtiennent par des moyens détournés. Il contient

1 at. osmium	1244,21	86,8
2 at. oxigène	200,00	13,2
	1444,21	100,0

Tritoxide d'osmium. L'existence de cet oxide n'est pas définitivement établie. M. Berzélius l'admet par analogie.

2331. *Acide osmique.* C'est le seul qui fut connu avant les recherches de M. Berzélius. C'est un composé très-remarquable, surtout quand on le compare à ceux qui précèdent, dont il diffère à tous égards.

Cet acide est blanc, très-volatil, très-fusible, cristallisable et soluble dans l'eau. Il possède une odeur fort désagréable, qui ne peut se comparer qu'à celle du chlore. Sa vapeur, même à la température ordinaire, irrite fortement

la gorge et le poumon, excite la toux et cause une salivation prononcée. Elle irrite les yeux et provoque un larmoiement accompagné de douleurs cuisantes. Quand on le met en contact avec l'eau, il s'y dissout. Si on chauffe, il entre d'abord en fusion et se rassemble au fond du liquide en gouttelettes qui ressemblent àde la cire fondue. La dissolution est incolore et possède toutes les propriétés de l'acide lui-même.

L'alcool et l'éther dissolvent aisément l'acide osmique. Les dissolutions sont d'abord incolores, mais du jour au lendemain, l'acide est réduit; il se dépose de l'osmium en poudre noire qui s'attache aux vases. Le suif, les huiles produisent le même effet. En général, les matières organiques réduisent aisément cet acide, ce qui explique des phénomènes qui se présentent souvent. Ainsi, quand on renferme de l'acide osmique dans un flacon à l'émeril, le suif du bouchon noircit en quelques heures, le papier de l'étiquette est lui-même noirci en peu de temps, et à la longue les vases voisins éprouvent le même effet, tant est grande la volatilité, tant est facile la réduction de cet acide.

L'hydrogène le réduit à la chaleur rouge-sombre, sans explosion; mais on peut volatiliser l'acide dans ce gaz sans le réduire. A froid, l'hydrogène sulfuré le transforme en eau et sulfure d'osmium.

Outre ces réactions qui ramènent l'acide osmique à l'état métallique, il en est d'autres qui produisent une réduction imparfaite et qui sont plus compliquées. Ainsi, quand on verse de la teinture de noix de galle dans une dissolution d'acide osmique, il se développe une couleur bleue. Il en est de même, quand on y verse de l'acide sulfureux liquide. M. Berzélius a étudié ces derniers phénomènes avec la plus grande attention; il a vu qu'une petite quantité d'acide sulfureux fait passer la couleur au jaune ou au jaune orangé peu foncé, ce qu'il attribue à la formation

d'un sulfate de bi-oxide. En ajoutant de l'acide sulfureux, la couleur passe au brun ; il se produit alors du sulfate de sesqui-oxide. En ajoutant encore de l'acide, la teinte devient verte ; et avec un excès d'acide sulfureux, elle prend un ton bleu foncé, comme celui du sulfate d'indigo. M. Berzélius considère la liqueur bleue comme un sulfate double de sesqui-oxide et de protoxide.

L'acide osmique est probablement le plus stable des oxides d'osmium ; il prend naissance, quand on chauffe l'osmium dans le gaz oxigène. Quand on place une petite portion d'osmium sur le bord d'une feuille de platine, et qu'on la porte dans la flamme d'une lampe à alcool, de manière à chauffer l'osmium, la flamme devient tout d'un coup brillante près de ce métal, comme celle du gaz oléfiant. M. Berzélius regarde ce caractère comme un de ceux qui permettent le mieux de reconnaître l'osmium. On le retrouve dans l'iridium qui renferme des traces d'osmium. Dans cette expérience, le métal s'oxide d'abord ; l'oxide se volatilise et vient se réduire dans la flamme aux dépens de l'hydrogène de l'alcool ; en sorte que la flamme renferme, dans l'espace qui devient brillant, du charbon et de l'osmium très-divisés qui lui communiquent, comme corps solides, l'éclat passager qu'elle présente.

L'acide osmique contient

1 at. osmium	1244,21	75,68
4 at. oxigène	400,00	24,32
	1644,21	100,00

On obtient ordinairement l'acide osmique, en traitant les résidus de mine de platine qui contiennent beaucoup d'osmiure d'iridium.

Pour obtenir l'acide osmique à l'état pur, solide et cristallin, Wollaston triture ensemble trois parties en poids de mine d'iridium en poudre, et une partie de nitre, et il place le mélange dans un creuset froid. Ce creuset est

chauffé au rouge vif, jusqu'à ce que le mélange devienne pâteux ; à ce moment, des vapeurs d'osmium se dégagent. La partie soluble de ce mélange étant dissoute dans la moindre quantité d'eau possible, on verse la liqueur qui en résulte dans une cornue renfermant parties égales d'eau et d'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique doit être au moins équivalente à la potasse contenue dans le nitre employé. Aucun inconvénient ne se manifesterait, s'il y en avait un excès. En distillant rapidement dans un réservoir bien propre, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide osmique, cet acide va se déposer sous la forme d'une croûte blanche sur les parois du récipient. Là, il se fond en gouttelettes, qui coulent ensuite dans la solution aqueuse, au fond de laquelle elles se réunissent en un globule fluide et aplati. L'acide se solidifie et cristallise, pendant que le récipient se refroidit.

2332. *Chlorure d'osmium.* Le chlore est sans action sur l'osmium à la température ordinaire ; mais en chauffant le métal, il se développe à l'instant, un beau sublimé vert foncé qui est le chlorure d'osmium ; il cristallise en aiguilles vertes ; il peut se dissoudre dans une très-petite quantité d'eau, et il fournit une liqueur verte ; mais la moindre quantité d'eau de trop le décompose, et la liqueur se trouble. Il se produit alors de l'acide osmique, de l'osmium réduit et de l'acide hydrochlorique. La présence d'un chlorure alcalin dans la liqueur garantit le chlorure d'osmium de cette décomposition, mais pas toujours complètement. Ce chlorure contient

1 at. osmium	1244,21	73,76
2 at. chlore	442,64	26,24
	1686,85	100,00

Ce chlorure forme avec les chlorures alcalins, des chlorures doubles que l'on obtient facilement, en dissolvant dans de l'alcool faible ceux qui sont fournis par le perchlorure d'osmium. Cette liqueur distillée fournit un dé-

pôt d'osmium et les chlorures doubles produits par du protochlorure. Ceux-ci se reconnaissent à leur couleur verte ; ils cristallisent mal et se prennent en houppes dendritiques ; ils se dissolvent aisément dans l'eau. L'alcool faible les dissout aussi, mais moins bien.

2333. *Sesquichlorure d'osmium.* Inconnu à l'état isolé, ce composé existerait, suivant M. Berzélius, dans le produit qu'on obtient en dissolvant par l'acide hydrochlorique, le sesquioxide d'osmium contenant de l'ammoniaque. On obtient par l'évaporation une masse amorphe, brun noir, colorant l'eau et l'alcool en noir jaunâtre.

Le résidu soluble de la réduction de l'acide osmique par le mercure et l'acide hydrochlorique paraît être un composé de bichlorure de mercure et de sesquichlorure d'osmium. Par l'évaporation, on l'obtient en masse amorphe, translucide et pourpre.

Non-seulement, le mercure, mais même le zinc ou le fer ne réduisent pas le chlorure d'osmium ainsi combiné. Ces deux derniers métaux précipitent le mercure et prennent sa place, sans produire aucun effet sur le chlorure d'osmium lui-même.

2334. *Bichlorure d'osmium.* Il se produit aussi, quand on chauffe l'osmium dans le chlore ; et comme il contient plus de chlore et qu'il est plus volatil que le chlorure, il se produit plus tard et se condense plus loin que lui dans le tube où se fait l'expérience. Ce bichlorure est en poudre d'un rouge foncé. L'eau le dissout d'abord, puis le décompose en osmium et chlorure d'osmium, ce qui fait passer la liqueur du jaune au vert. Le chlorure d'osmium se détruit ensuite à son tour. Ce chlorure contient

1 at. osmium	1244,21	58,43
4 at. chlore	885,28	41,57
	2129,49	100,00

Ce chlorure forme des combinaisons avec le chlorure de potassium qui sont à la fois bien déterminées et faciles

à préparer. M. Berzélius mêle parties égales de chlorure de potassium et d'osmium métallique, et soumet ce mélange à l'action d'un courant de chlore, à l'aide d'une douce chaleur. Il se produit un chlorure double qui est noir tant que la masse est chaude, et qui prend, par le refroidissement, la nuance du minium. Ce sel n'entre pas en fusion, pendant l'expérience.

Il se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune, quelquefois verdâtre. La liqueur fournit des cristaux octaèdres d'un brun foncé. Ceux-ci ne se dissolvent ni dans l'alcool, ni dans une eau chargée de sel. L'acide sulfureux n'agit pas sur leur dissolution aqueuse. L'acide nitrique convertit l'osmium en acide osmique.

La chaleur décompose ce chlorure double en osmium, chlore et chlorure de potassium. Une légère chaleur rouge ne l'altère pas. Il contient

1 at. chlorure d'osmium	69,45
1 at. chlorure de potassium	30,55
	100,00

2335. *Trichlorure d'osmium.* M. Berzélius admet l'existence d'un chlorure correspondant au tritoxide; il ne l'a pas obtenu isolé, mais il en suppose la présence dans certains chlorures doubles très-remarquables.

On les obtient en saturant l'acide osmique par l'ammoniaque. Au bout de quelque temps, on sature la liqueur par l'acide hydrochlorique, et on y ajoute du mercure. Au bout de quelques jours, la liqueur perd son odeur: on la décante et on l'évapore à sec. Il reste un sel brun, dendritique, qui est le sel double de trichlorure d'osmium et d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Ce sel est soluble dans l'eau, qu'il colore en brun pourpre opaque. La dissolution très-étendue est rose. L'alcool le dissout aussi et prend une couleur magnifique, que l'on peut comparer à celle du caméléon rouge. En distillant cette dissolution alcoolique, on retrouve le sel sans alté-

ration. Par la distillation sèche, ce sel se détruit et laisse de l'osmium pur.

2336. *Sulfure d'osmium.* La dissolution aqueuse de peroxide d'osmium est décomposée instantanément par l'hydrogène sulfuré. Il se dépose un quadrisulfure noir brunâtre, quand on ajoute un peu d'acide à la liqueur. Ce précipité, desséché et chauffé dans le vide, perd du soufre, présente une sorte d'ignition, décrépite, et acquiert une couleur grise avec l'éclat métallique, mais ne dégage aucun gaz. Le sulfure qui reste alors est un sulfure composé d'un atome de trisulfure et d'un atome de bisulfure.

L'hydrogène, à l'aide de la chaleur, décompose complètement, mais lentement le sulfure d'osmium. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il reste de l'osmium pur.

Il existe encore d'autres sulfures d'osmium moins connus. Ainsi, les chlorures doubles d'osmium traités par l'hydrogène sulfuré, fournissent un sulfure d'un jaune brun sombre, un peu soluble dans l'eau. Les sels roses d'osmium ne sont pas troublés immédiatement par l'hydrogène sulfuré, mais à la longue ils fournissent un précipité brun jaunâtre de sulfure d'osmium.

Quand on traite un sulfure d'osmium encore humide par l'acide nitrique, il se dissout promptement et il se forme des produits variables avec la proportion relative des matières employées. Quand il y a excès de sulfure, on obtient du sulfate de protoxide. Quand il y a excès d'acide, il se produit de l'acide osmique et du sulfate de bioxide.

2337. *Ammoniure d'osmium.* On l'obtient, en faisant agir un excès d'ammoniaque sur l'osmiate d'ammoniaque. Celui-ci se prépare directement. A peine a-t-on versé de l'ammoniaque caustique, sur l'acide osmique, qu'il se liquéfie. Bientôt, il se solidifie de nouveau en masse cassante, rouge, qui est de l'osmiate d'ammoniaque. On dis-

sout celui-ci dans l'eau qu'il colore en jaune. On ajoute de l'ammoniaque; sa couleur se fonce et elle devient noire et opaque. Il se dégage de l'azote. Au bout de quelques jours, on évapore la liqueur. Quand l'ammoniaque s'est dégagée, on reçoit le dépôt sur un filtre. C'est l'ammoniure de sesqui-oxide ou l'azoture hydraté correspondant.

Cet ammoniure est brun foncé. Il se décompose avec boursouflement. Quand on le fait bouillir avec de la potasse, qu'on le lave et qu'on le sèche, il devient fulminant par la chaleur. Il détonne à peu près comme l'ammoniure de mercure et même moins fortement.

Cet ammoniure se dissout dans l'acide hydrochlorique concentré et donne un hydrochlorate double de sesqui-oxide d'osmium et d'ammoniaque qu'on obtient par évaporation en une masse noire, d'où l'on retire, par le feu, de l'osmium métallique.

Sels d'osmium.

2338. *Sels de protoxide.* Peu connus, verts, ordinairement solubles. Ces sels ne sont pas purs et renferment toujours des sels alcalins, à cause de la présence d'un peu d'alcali qui accompagne toujours le protoxide d'osmium.

Le sulfate est en masse dendritique, brun verdâtre, presque noire. Il est soluble dans l'eau.

Le nitrate forme un vernis translucide, verdâtre et soluble.

Le phosphate est vert foncé, pulvérulent, peu soluble.

Sels de sesquioxide. Ces sels sont bruns, solubles, mais passant ordinairement à l'état de sous-sels insolubles. Ils contiennent toujours des sels ammoniacaux.

Le sulfate est amorphe, brun et brillant comme un vernis.

Le nitrate est pulvérulent, brun et peu soluble; il fuse

comme de la poudre mouillée, quand on le chauffe sur un point.

Sels de bioxide. On ne connaît que le sulfate qui s'obtient en traitant le sulfure d'osmium par un excès d'acide nitrique. Il s'obtient par la distillation de la liqueur en masse syrupeuse, brun jaunâtre foncé; il se dissout dans l'eau. Sa dissolution est jaune, possède une saveur astringente, rougit fortement le papier de tournesol, précipite en jaune le chlorure de barium, n'est pas troublée par les alcalis, et ne prend pas de couleur bleue par l'acide sulfureux.

CHAPITRE XXIV.

Iridium; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2339. L'iridium a été découvert en même temps que le rhodium dans le minérai de platine. Ce métal est très-rare, mais moins que le rhodium. L'iridium ressemble beaucoup au platine; il est demi-ductile, fort dur, mais plus infusible que le rhodium; il est susceptible de plusieurs degrés d'oxidation et s'oxide aisément quand il est très-divisé. En masse, il est inaltérable par l'air, soit à la température ordinaire, soit par le grillage. Il ne décompose l'eau dans aucune occasion. Les acides simples ne peuvent pas l'attaquer; il est inattaquable, même quand il est en poudre, par l'eau régale très-concentrée. Le bisulfate de potasse et sans action sur lui. Mais, il est attaqué par le nitre et sous l'influence de l'air par la potasse caustique, et forme une combinaison qui se décompose par

l'eau en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. La partie soluble donne une dissolution rouge-brun, et la partie insoluble dans l'eau se dissout dans l'acide hydrochlorique et forme une dissolution bleue.

On se procure l'iridium, au moyen de l'osmiure d'iridium porphyrisé. Cet osmiure est si dur qu'on le réduit difficilement en poudre; aussi, faut-il le pulvériser d'abord dans un mortier d'acier, puis porphyriser avec soin la matière concassée. On mélange cette poudre très-fine avec son poids de nitre, et on place le tout dans une cornue en porcelaine. On adapte à celle-ci un tube qui va plonger dans un flacon qui contient de l'ammoniaque faible; on chauffe doucement la cornue pour éviter tout dégagement de gaz trop rapide, et on porte enfin la température jusqu'à l'incandescence. Quand le gaz cesse de se dégager, l'expérience est terminée.

L'eau ammoniacale sert à condenser l'acide osmique qui s'est dégagé pendant la réaction.

On casse la cornue; on dissout le résidu dans l'eau froide qui s'empare d'un osmiate et d'un iridiate basiques, tandis qu'un osmiate et un iridiate acides se déposent avec la mine non attaquée. On décante la liqueur, et on verse dans la dissolution de l'acide hydrochlorique et beaucoup d'acide nitrique, afin d'éviter la formation du chlorure d'osmium, et pour transformer tout ce métal en acide volatil. On porte la liqueur dans une cornue de verre munie d'un récipient bien refroidi, et on la distille. L'acide osmique se dégage en grande partie avec l'excès d'acide; il reste du chlorure d'iridium encore mêlé de chlorure d'osmium, avec une portion plus ou moins considérable d'acide hydrochlorique.

On fait subir le même traitement à l'osmiate et à l'iridiate acides de potasse. Mais comme la présence d'un peu de mine non dissoute occasione des soubresauts pendant la distillation, on est forcé de l'interrompre pour décan-

ter la liqueur. Il ne faut donc pas mêler les deux produits.

Les distillations achevées, on réunit les deux résidus, et on les filtre; on ajoute à la liqueur filtrée du chlorure de potassium, et on l'évapore à sec; enfin, on mêle le résidu desséché avec du carbonate de soude sec, et on chauffe la masse dans une cornue, en ayant soin de recueillir l'oxide d'osmium qui se dégage encore. Le carbonate de soude décompose le chlorure d'iridium, en sorte que l'on obtient pour résidu un mélange de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, de carbonate de soude et d'oxide d'iridium. En traitant ce résidu par l'eau, tout se dissout, excepté l'oxide d'iridium.

Mais cet oxide retient toujours de l'osmium, quelquefois aussi du platine et du rhodium.

On enlève d'abord le platine en le traitant par l'eau régale, jusqu'à ce que celle-ci n'en dissolve plus. Pour se débarrasser du rhodium, on traite ensuite la matière par le sulfate acide de potasse en fusion.

Enfin, l'osmium qui se trouve retenu d'une manière singulièrement opiniâtre, ne peut s'enlever que par des réductions et des grillages répétés. On chauffe donc l'oxide d'iridium dans un courant d'hydrogène à une chaleur très-douce, jusqu'à réduction complète. On le chauffe ensuite à l'air libre au rouge obscur, tant que l'odeur d'acide osmique se fait sentir. On réduit de nouveau les oxides par l'hydrogène, et ainsi de suite, en évitant de chauffer la matière jusqu'à l'incandescence; car, les deux métaux se combineraient d'une manière si intime, que l'osmium ne pourrait plus s'oxider par le grillage.

Protoxide d'iridium.

2340. Le protoxide d'iridium est une poudre noire,

pesante, qui n'abandonne son oxigène qu'à une chaleur rouge. Il est composé de

1 at. iridium	1233,2	92,5
1 at. oxigène	100,0	7,5
	1333,2	100,0

La potasse le dissout et prend une couleur bleue ou pourpre; les acides ne l'attaquent pas. On l'obtient en faisant digérer du chlorure d'iridium avec une dissolution concentrée de potasse; on lave le produit et on le traite par un acide, pour enlever la potasse qu'il retenait.

L'hydrate de protoxide est gris verdâtre, et abandonne son eau par la calcination; il est soluble dans les alcalis et dans les acides avec lesquels il produit des sels. Il se forme, lorsqu'on précipite une dissolution de chlorure d'iridium et de potassium ou de sodium, par le carbonate de l'un de ces alcalis.

Sesquioxide d'iridium.

2341. Le sesquioxide se présente aussi sous la forme d'une poudre noire; il ne se décompose pas à une chaleur rouge cerise; mais à une température supérieure à celle nécessaire pour fondre l'argent, il abandonne tout son oxigène. Le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur, et les corps combustibles le décomposent avec une violente détonation. Il renferme

2 at. iridium	2466,4	89,16
3 at. oxigène	300,0	10,84
	2766,4	100,00

Cet oxide est entièrement insoluble dans les acides. Il se combine, au contraire, avec les bases salifiables.

Il se forme lorsqu'on calcine l'iridium à l'air, ou avec du nitre ou de l'hydrate de potasse; mais la meilleure manière de le préparer consiste à chauffer au rouge obscur un mélange d'une partie de chlorure d'iridium et de potassium, et de 2 parties de carbonate de potasse; on obtient ainsi du chlorure de potassium et du sesquioxide d'iridium qu'on sépare au moyen de l'eau, et pour débarrasser l'oxide de la petite quantité de potasse qu'il retient, ou le traite par un acide.

L'hydrate de sesquioxide ne s'obtient qu'à l'état de combinaison avec une petite quantité d'alcali; c'est un précipité brun et volumineux qui se dissout dans les acides et fournit des sels particuliers, dont la dissolution est quelquefois d'un brun si foncé, qu'elle ressemble à un mélange d'eau et de sang veineux. On l'obtient, en décomposant le sesquichlorure d'iridium, ou l'un des sels doubles qu'il forme avec le potassium ou le sodium par un alcali. Lorsqu'on emploie l'ammoniaque pour opérer la précipitation, le produit fait explosion lorsqu'on le chauffe. Ce phénomène n'est presque jamais accompagné de bruit, et le métal, qui est lancé au loin, est réduit.

Les combinaisons saturées de sesquioxide d'iridium avec les alcalis, sont peu stables. Elles se dissolvent dans une petite quantité d'eau; mais leur dissolution, qui est d'un jaune brun, laisse déposer beaucoup d'oxide, pour peu qu'on l'étende d'eau, soit qu'on l'abandonne à elle-même, soit qu'on la fasse bouillir. On ne peut les obtenir que par la voie sèche; le meilleur moyen consiste à fondre de l'iridium avec du nitre à la chaleur rouge blanc.

Bioxide d'iridium.

2342. Cet oxide n'a pas encore été obtenu à l'état isolé. Il se compose de

1 at.	iridium	1233,2	86,05
2 at.	oxigène	200,0	13,95
		1433,2	100,00

Il paraît se dissoudre dans les carbonates alcalins, ainsi que dans les alcalis caustiques, et il forme avec les acides des sels particuliers.

Tritoxide d'iridium.

2543. Le tritoxide d'iridium n'a également été observé qu'à l'état de combinaison. Il renferme

1 at.	iridium	1233,2	80,435
3 at.	oxigène	300,0	19,565
		1533,2	100,000

L'hydrate de tritoxide est d'un jaune brunâtre ou verdâtre, et renferme toujours une quantité déterminée de l'alcali qui a servi à sa préparation; chauffé, après avoir été desséché, il se décompose avec une décrépitation presque instantanée. Lorsqu'il est encore humide, il se dissout dans l'acide hydrochlorique. On l'obtient en mêlant une dissolution aqueuse de trichlorure d'iridium et de potassium avec du carbonate de potasse, et en chauffant légèrement.

Il existe un autre composé d'iridium et d'oxigène qui paraît être une combinaison d'oxide d'iridium et de sesquioxide : c'est l'*oxide bleu d'iridium* de plusieurs chimistes. On l'obtient en traitant par un excès d'ammoniaque, les combinaisons doubles du perchlorure d'iridium. On évapore; quand la liqueur sent à peine l'ammoniaque, l'oxide bleu se dépose. Il est soluble dans les acides et donne à la liqueur une belle teinte bleu foncé.

Chlorure d'iridium.

2344. Lorsqu'on met de l'iridium très-divisé, en contact au rouge naissant, avec du chlore sec, il l'absorbe, se gonfle et produit un chlorure en poudre d'un vert olive foncé, très-légère et très-salissante. Ce chlorure fortement chauffé, se décompose ; il se dégage du chlore et du sesquichlorure, et le résidu consiste en iridium.

Le chlorure d'iridium est insoluble dans l'eau. L'acide hydrochlorique bouillant en dissout une trace et devient verdâtre. L'eau régale ne l'altère pas et en dissout à peine. Un excès de potasse décompose ce chlorure, forme du chlorure de potassium et de l'oxide d'iridium. Si on verse sur cet oxide bien lavé de l'acide hydrochlorique en excès pour reproduire le chlorure d'iridium, il s'en dissout une partie dans l'excès d'acide, ce qui prouve que l'insolubilité du précédent dépend de la manière dont il a été préparé. La dissolution acide est colorée ; sa couleur participe également du brun, du jaune et du vert. La liqueur filtrée et évaporée devient jaune à un certain degré de concentration et laisse enfin une masse jaune transparente. Celle-ci se dissout dans un peu d'eau, mais quand on étend la solution de beaucoup d'eau froide, elle se trouble tout d'un coup et laisse déposer le chlorure en poudre vert brunâtre.

Le chlorure d'iridium contient :

1 at. iridium	1233,26	73,59
2 at. chlore	442,64	26,41
	1675,90	100,00

Ce chlorure forme des chlorures doubles. Ceux qui ont été examinés, s'obtiennent par des réactions qui seront exposées plus loin.

Sesquichlorure d'iridium.

2345. L'iridium calciné avec la potasse et le nitre donne

une masse que l'on sursature d'acide nitrique. Il se dépose un oxide, qui, bien lavé et dissous dans l'acide hydrochlorique, forme du chlorure et du sesquichlorure d'iridium. Celui-ci se dissout et colore le liquide en noir-brun. On évapore à sec, on reprend par l'alcool, qui dissout le sesquichlorure, et il reste un résidu formé d'un peu de chlorure double d'iridium et de potassium.

Le sesquichlorure d'iridium est incristallisable, forme une masse noirâtre et déliquescente. Il colore l'eau en brun foncé tirant sur le jaune. Ce chlorure est toujours hydraté; quand on le distille, il se dégage de l'acide hydrochlorique et il se produit un oxichlorure qui se détruit lui-même à une chaleur plus forte.

Il se compose de

1 at. iridium	1233,26	65,0
3 at. chlore	663,96	35,0
	1897,22	100,0

Ce chlorure forme des chlorures doubles avec les chlorures alcalins. Leurs dissolutions ont une couleur brun-jaunâtre foncée. Ces sels doubles sont remarquables, en ce que les chlorures alcalins en excès et en dissolution bouillante leur font éprouver une décomposition complète. Le sesquichlorure d'iridium se partage en chlorure et en bichlorure. Il se forme deux chlorures doubles; celui qui contient le bichlorure se dépose et celui qui renferme le chlorure reste dissous.

Bichlorure d'iridium.

2346. L'iridium calciné avec la potasse et le nitre s'oxide, et l'oxide bien lavé est soluble dans l'eau régale. Celle-ci le transforme en bichlorure. Comme la dissolution renferme toujours un peu de chlorure de potassium et d'iridium, il faut pour l'en débarrasser faire évaporer ce sel double. La dissolution, évaporée ensuite, donne une masse amorphe, noire, dure et fendillée. C'est le bichlorure hydraté à peu

près pur. Il peut supporter une chaleur assez forte sans se décomposer; mais il abandonne, à une température convenable, de l'eau, de l'acide hydrochlorique, et il se produit de l'oxide d'iridium. Une grande partie du chlorure reste inaltérée, et quand on élève la température plus haut, l'on obtient du chlore, un chlorure inférieur et de l'iridium. Il se dissout aisément dans l'eau et la colore fortement; la teinte de la dissolution vue en masse est d'un beau rouge foncé; elle est jaune en couches minces. L'alcool le dissout aussi; mais en peu de temps, il s'y transforme en sesquichlorure, en abandonnant de l'iridium et produisant de l'acide hydrochlorique.

Le bichlorure d'iridium contient

1 at. iridium	1233,26	58,22
4 at. chlore	885,28	41,78
	2118,54	100,00

Ce bichlorure produit des bichlorures doubles très-caractérisés. Quand on chauffe un mélange intime de chlorure de potassium et d'iridium métallique dans un courant de chlore, c'est le bichlorure d'iridium et de potassium qui prend naissance. La masse dissoute dans l'eau aiguisée d'eau régale, séparée par décantation de l'iridium non attaqué, doit être évaporée à siccité. L'eau lui enlève alors tout l'excès de chlorure de potassium, car le chlorure double est insoluble dans une liqueur chargée de ce sel. Ainsi purifié, ce chlorure double est repris par l'eau aiguisée d'eau régale, la dissolution est évaporée convenablement et par le repos, le composé cristallise en octaëdres réguliers, anhydres. Ce sel est noir en masse, mais sa poussière est rouge. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de ses dissolutions en une poudre brune ou rouge foncée. La couleur de sa dissolution est d'un beau rouge en masse et jaune en couches minces. Ce sel n'est pas fusible. Au rouge faible, il ne se décompose pas; à une chaleur

plus forte, il se transforme en sesquichlorure; au rouge intense, il se transforme en chlore et en iridium qui reste avec le chlorure de potassium.

Le bichlorure d'iridium et de sodium se prépare de même. Il possède les mêmes propriétés, mais il contient de l'eau de cristallisation et se présente sous forme de tables ou de prismes quadrangulaires terminés par deux plans.

Quand on mêle une dissolution de bichlorure d'iridium avec une dissolution de sel ammoniac, on obtient un sel double analogue, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La chaleur le décompose entièrement; il reste de l'iridium réduit.

Ce composé remarquable renferme

1 at. bichlorure d'iridium	2118,5	76
1 at. hydrochl. d'ammoniaque	669,6	24
	2788,1	100

Il renferme donc 44,2 pour 100 de métal. Il donne au feu, de l'azote, de l'acide hydrochlorique et de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Ce sel est fortement coloré. Sa couleur est rouge si foncé que lorsqu'il est pur, il est noir comme du charbon. Les moindres traces suffisent pour colorer fortement en rouge l'hydrochlorate de platine ammoniacal. 20 parties d'eau froide en dissolvent 1 du sel d'iridium et se colorent en rouge-orangé très-intense. Vauquelin a trouvé que la propriété colorante de ce sel est si grande, qu'une seule partie peut en colorer sensiblement 40,000 d'eau.

L'ammoniaque décolore, en quelques minutes, la dissolution de ce sel, sans y produire de précipité. Le protosulfate de fer la décolore à l'instant. L'hydrogène sulfuré, le zinc, le fer, l'étain produisent le même effet. Le chlore rétablit la couleur.

Le sel ammoniacal de rhodium, étant dissous dans l'eau, peut être décomposé par le chlore, qui détruit l'hydro-

chlorate d'ammoniaque et laisse le chlorure de rhodium. Il faut se mettre en garde contre la production du chlorure d'azote.

Sulfure d'iridium.

2347. L'iridium ne se combine pas directement avec le soufre, mais on obtient du sulfure d'iridium, en distillant parties égales de soufre et d'hydrochlorate ammoniacal d'iridium. Ce sulfure renferme

1 at. iridium	1233,2	75,4
2 at. soufre	402,3	24,6
	1635,5	100,0

L'iridium paraît se combiner avec le soufre en autant de proportions qu'avec l'oxigène, et on obtient ces divers composés, en précipitant les chlorures d'iridium correspondans par de l'acide hydrosulfurique. Ils sont d'un brun obscur, et ressemblent entièrement à ceux fournis par le platine, le palladium et le rhodium. Soumis à la distillation, ils donnent de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre; il reste un sulfure basique de couleur grise et doué du brillant métallique, qui n'abandonne pas son soufre à une chaleur rouge. Ces sulfures se dissolvent, soit dans le carbonate de potasse ou la potasse caustique, soit dans les sulfures alcalins; et lorsqu'on les précipite de ces dissolutions par un acide, ils sont solubles dans l'eau, pourvu qu'ils ne soient pas en présence d'un acide libre.

Les sulfures d'iridium préparés par voie humide, et qui n'ont pas été desséchés, se dissolvent à froid, sans résidu, dans l'acide nitrique, et se transforment ainsi en sulfates dont la nature varie suivant le degré de sulfuration du métal, la quantité et la concentration du dissolvant; la dissolution renferme tantôt du sulfate d'oxide d'iridium d'un vert foncé, tantôt du sulfate de sesquioxide brun, et d'autres fois du sulfate de bioxide dont la teinte est orangée.

Phosphure d'iridium.

2348. Ce corps ressemble, par son aspect, à l'iridium pur; chauffé à l'air, jusqu'au rouge, il brûle faiblement et se transforme en phosphate d'oxide d'iridium et en iridium. On l'obtient en chauffant le métal dans du phosphore à l'état de vapeur.

Carbure d'iridium.

2349. Lorsqu'on tient un morceau d'iridium dans la flamme d'une lampe à alcool, de manière qu'il soit entouré par elle de toutes parts, il se forme à sa surface des masses noires semblables à des choufleurs, qui sont du carbure d'iridium composé de

1 at. iridium	1233,2	80,17
8 at. carbone	300,0	19,83
	1533,2	100,00

Ce carbure est noir, sans éclat, comme du noir de fumée; il tache les corps qui le touchent, et brûle très-facilement en laissant de l'iridium métallique; aussi, pour le préparer comme nous venons de l'indiquer, faut-il le faire tomber dans l'eau, aussitôt qu'on le retire de la flamme.

Alliages d'iridium.

2350. L'iridium ne s'unit aux autres métaux qu'à l'aide d'une très-forte chaleur; ceux qui sont ductiles peuvent se combiner avec une assez grande quantité d'iridium sans perdre cette propriété. En traitant ces alliages par l'acide nitrique, l'iridium reste sous forme pulvérulente; l'eau régale en dissout une partie, ou même la totalité, lorsque ce métal n'est pas en très-grande quantité.

L'iridium et l'osmium forment un alliage natif, qui à l'état de pureté, se présente sous la forme de cristaux blancs et miroitans, plus durs que l'acier, aussi réfractaires que l'iridium, et insolubles dans les acides. Leur densité est de 18,644. Les variétés impures sont grenues,

moins brillantes et d'une densité de 15,78. C'est *l'osmiure d'iridium*, qui accompagne toujours la mine de platine.

Sels d'iridium.

2351. Les sels d'iridium n'ont été que très-peu étudiés. Ceux formés par l'oxide d'iridium s'obtiennent en dissolvant l'hydrate dans les acides ; ils sont en général d'une couleur verte et ne cristallisent pas.

Parmi les sels de bioxide d'iridium, on ne connaît que le sulfate ; il est jaune, incristallisable, et soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cette dissolution qui est orangée n'est pas précipitée par les alcalis, mais donne avec le chlorure de barium un précipité de sulfate de barite coloré en jaune de rouille, par le bioxide d'iridium. On le prépare, en dissolvant le sulfure d'iridium dans l'acide nitrique et en chassant l'excès d'acide par l'évaporation. En le calcinant doucement, il perd une portion de son acide, et se transforme en un sulfate basique brun, qu'on peut obtenir aussi en grillant un sulfure d'iridium.

CHAPITRE XXV.

PALLADIUM ; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2352. Le palladium est un métal précieux, découvert dans le minérai de platine, en 1803, par Wollaston. Il est d'un blanc gris, d'une couleur plus claire que le platine. Il est intermédiaire, pour l'aspect, entre le platine et l'argent ; il est très-malléable et peu élastique. Sa densité est de 11,30 lorsqu'il a été fondu, mais, quand il a été laminé, elle augmente jusqu'à 11,86.

Il est infusible, à la plus haute température de nos fourneaux et facilement fusible au chalumeau à gaz. Lorsqu'il est en fusion, il bouillonne, produit des vapeurs, et brûle

avec étincelle. Il produit du protoxide, par le simple grillage, mais à une température plus élevée, celui-ci se réduit. Il est assez attaquable par les acides; l'acide nitrique concentré le dissout lentement, sans dégagement de gaz, à moins qu'on ne fasse chauffer la liqueur, ce qui détermine la décomposition de l'acide nitreux. L'acide sulfurique concentré peut le dissoudre, à l'aide de la chaleur. L'eau régale le dissout facilement. Il est attaqué par la potasse et par le nitre. Il se combine directement avec le soufre, avec dégagement de chaleur et de lumière. Lorsqu'on fait sécher sur sa surface de l'iode disssous dans l'alcool, il noircit; phénomène qui n'a pas lieu avec le platine. Il se combine aussi directement, avec le phosphore et l'arsenic, et s'allie avec les métaux. Il a beaucoup d'affinité pour le cyanogène.

La découverte du palladium fut accompagnée de circonstances assez bizarres. Wollaston ayant préparé une certaine quantité de ce métal, le mit en vente chez Forster, marchand de Londres, et publia une notice anonyme où ses propriétés étaient établies avec une netteté parfaite. Ce moyen de publication inusité, fit naître quelques doutes sur la réalité de cette découverte. Chenevix publia quelque temps après, un Mémoire tendant à prouver que le palladium n'était autre chose qu'un amalgame de platine. Mais plus tard, Wollaston ayant fait connaître ses procédés, tous les doutes s'évanouirent.

Wollaston obtenait le palladium, en dissolvant la mine de platine dans l'eau régale, évaporant la dissolution pour expulser l'excès d'acide, redissolvant le chlorure dans l'eau et y ajoutant, goutte à goutte, une dissolution de cyanure de mercure. Il se dépose bientôt du cyanure de palladium, en poudre d'un blanc jaunâtre pâle.

On peut aussi extraire le palladium du résidu que laisse l'action du sel ammoniac sur les dissolutions de platine. On en précipite tous les métaux par le zinc. On purifie le

dépôt par l'acide hydrochlorique et l'eau. On le dissout ensuite dans l'eau régale et on expulse l'excès d'acide ou bien on le neutralise par la soude. Enfin on précipite le palladium par le cyanure de mercure.

Berzélius ayant trouvé que le cyanure de palladium obtenu par l'une de ces méthodes renferme du cuivre, le purifie par le moyen suivant. Il décompose ce cyanure par le feu. Il redissout le résidu métallique dans l'eau régale, ajoute à la liqueur une partie et demie de chlorure de potassium pour chaque partie de palladium, et évapore le tout à sec en ajoutant de temps en temps un peu d'eau régale. Le résidu est lavé avec de l'alcool qui dissout le chlorure de potassium, ainsi que le chlorure de cuivre et de potassium et qui laisse au contraire le chlorure de palladium et de potassium pur.

Pour extraire le palladium de ce chlorure double, on le mêle avec trois fois son poids de sel ammoniac, on chauffe au rouge et on lessive le résidu. Il reste du palladium pulvérulent.

Pour obtenir le palladium malléable, il faut combiner avec le soufre le palladium ainsi préparé, et, après avoir fondu chaque masse de sulfure, la purifier par la fusion, dans un creuset ouvert, en se servant de borax et d'un peu de nitre. Le sulfure doit être ensuite grillé, à une faible chaleur rouge, sur une brique plate; et lorsqu'il a pris la consistance pâteuse, on le presse pour lui donner la forme d'un gâteau carré oblong, mais parfaitement plat. Dans cet état, il faut le griller de nouveau, très-lentement, à une faible chaleur rouge, jusqu'à ce qu'il devienne spongieux. Durant cette opération, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, sur tout dans les momens où la chaleur diminue. Quand le lingot est entièrement refroidi, on le frappe avec un léger marteau, afin d'abattre et de condenser les excroissances spongieuses de la surface. Il faut plusieurs fois le chauffer

et le battre légèrement, avec beaucoup de patience, avant qu'il puisse supporter des coups un peu forts; mais à la longue, par ce moyen, on le rend assez plat pour être passé au laminoir et réduit en feuilles du degré de finesse dont on peut avoir besoin.

Ainsi préparé, ce métal devient toujours fragile, quand il est chauffé; peut-être contient-il quelques restes de soufre. Wollaston a quelquefois fondu le palladium *per se*, sans employer le soufre; mais alors il était si dur et si difficile à manier, que l'on doit préférer hautement le premier procédé.

Oxide de palladium.

2353. L'oxide de palladium anhydre est noir, doué de l'éclat métallique, et ressemble au peroxide de manganèse.

Il est composé de

1 at. palladium	665,89	86,94
1 at. oxigène	100,00	13,06
	765,89	100,00

Par une calcination violente, il est réduit, et le palladium ainsi obtenu est gris avec un certain éclat. L'oxide se dissout lentement dans les acides forts et ne se combine pas avec les alcalis.

Il s'obtient, en décomposant le nitrate de palladium par la chaleur et en calcinant doucement le résidu.

L'hydrate, qui se précipite, lorsqu'on ajoute un carbonate alcalin en excès à une dissolution d'un sel de palladium, est d'une couleur brunâtre très-foncée. A une légère chaleur rouge, il abandonne son eau, et il forme, avec les alcalis, des combinaisons solubles.

Bioxide de palladium.

2354. Cet oxide, que l'on n'est encore parvenu à obte-

nir qu'à l'état de combinaison avec d'autres corps, est formé de

1 at. palladium	665,89	76,90
1 at. oxigène	200,00	23,10
	865,89	100,00

Il se forme, lorsqu'on verse peu à peu une dissolution de carbonate de potasse ou de potasse caustique sur du chlorure de palladium et de potassium sec; il se sépare ainsi un composé de bioxide de palladium, de potasse et d'eau qui se dissout dans un excès d'alcali; mais la dissolution devient bientôt gélatineuse et laisse déposer une grande partie de l'oxide combiné avec de la potasse. Celui-ci lavé avec de l'eau bouillante, abandonne la majeure partie de son eau, et devient noir. Chauffé après avoir été desséché, il se décompose avec une telle violence que la matière est projetée au loin. Il se dissout dans les acides et donne des dissolutions jaunes.

Protochlorure de palladium.

2355. Le chlorure de palladium, obtenu en dissolvant le palladium dans l'eau régale, est rouge en dissolution et peut cristalliser; il est brun foncé et sa poussière est jaune; lorsqu'il a perdu son eau de cristallisation, il devient noir. Lorsqu'on évapore une dissolution de ce chlorure jusqu'à siccité, il s'en décompose une partie; il se dégage de l'acide hydrochlorique, et il se forme une poudre jaune-foncé presque insoluble dans l'eau qui est probablement un oxichlorure. Si on continue à chauffer, on n'obtient plus que du métal.

Il se compose de

1 at. palladium	665,89	60,03
2 at. chlore	442,64	39,97
	1108,53	100,00

Le chlorure de palladium forme des chlorures doubles.

Le chlorure double de palladium et de potassium cris-

tallise en prismes quadrilatères. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de paillettes cristallines jaunes et brillantes comme de l'or.

Il est composé de

1 at. chlorure de palladium	54,31
1 at. chlorure de potassium	45,69
	100,00

Le chlorure de palladium et de sodium est analogue au précédent. Il est soluble dans l'alcool et attire l'humidité de l'air.

Le chlorure de palladium et d'ammoniaque se dissout dans l'eau et peu dans l'alcool; bouilli avec de l'eau régale en excès, il se transforme en bichlorure. Il affecte la forme d'une poudre couleur de chair. Si l'on ajoute à une dissolution de ce chlorure, de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité soit dissous et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation, il se dépose des cristaux incolores et rayonnés qui constituent un autre chlorure double de palladium et d'ammoniaque, et qui sont ordinairement mêlés à un troisième chlorure double ayant la forme d'une poudre jaune.

Bichlorure de palladium.

2356. Le bichlorure de palladium se forme, lorsqu'on dissout du chlorure de palladium sec dans l'eau régale concentrée, et qu'on chauffe doucement la liqueur. Il n'existe qu'à l'état de dissolution et il est d'une couleur brune si foncée qu'il paraît noir. On y trouve

1 at. palladium	665,89	42,9
4 at. chlore	885,28	57,1
	1551,17	100,0

Lorsqu'on l'étend d'eau, il dégage du chlore et passe à l'état de chlorure.

Quand on le met en contact avec le chlorure de potas-

sium, il donne un précipité rouge; caractère, qui suffit pour le faire distinguer du chlorure. Ce chlorure double est un peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau chaude le décompose en partie et se charge d'acide hydrochlorique, tandis que le palladium se précipite à l'état de deutoxide. Chauffé, jusqu'au point où il entre en fusion, il abandonne du chlore et se transforme en chlorure. Enfin, il est un peu soluble dans l'acide hydrochlorique, et il se compose d'un atome de bichlorure de palladium uni à un atome de chlorure de potassium.

Sulfure de palladium.

2357. Le sulfure de palladium est blanc-gris avec l'éclat métallique. Il est fusible et par le grillagiel, se décompose lentement. Il donne ainsi une poudre rouge brunâtre qui paraît être un sulfate d'oxide de palladium, et qui se réduit à une température très-élevée. En le faisant fondre avec du borax, Wollaston en a obtenu du palladium cohérent, qui peut être forgé et laminé.

Il renferme 23,20 de soufre; on le prépare en chauffant le palladium en poudre avec le soufre, ou bien en précipitant les dissolutions de palladium par l'hydrogène sulfuré.

Séléniure de palladium.

2358. Le palladium se combine avec le sélénium, facilement et avec production de chaleur. La combinaison est grise, cohérente, mais ne se liquéfie pas. Exposée au chalumeau, elle dégage du sélénium; et à une forte chaleur, elle se fond et donne un bouton métallique gris blanchâtre, non ductile et fragile, à cassure cristalline, qui contient encore du sélénium.

Cyanure de palladium.

2359. Le palladium est de tous les métaux celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène. Le cyanure de mercure le précipite de toutes ces dissolutions, ce qui fournit

un moyen facile de le séparer des autres corps, et l'importance de cette réaction nous a engagé à en parler ici.

Le cyanure de palladium se décompose et se transforme en palladium métallique, lorsqu'on le chauffe au rouge. En se combinant avec le cyanure de potassium, il forme un cyanure double qui est soluble dans l'eau, incolore, cristallisable. Il existe aussi un cyanure de palladium ammoniacal qui possède les mêmes propriétés.

Lorsque la dissolution de palladium, à laquelle on ajoute le cyanure de mercure, est acide, le précipité, dont il vient d'être question, ne se forme pas; et quand elle contient du cuivre le précipité renferme une certaine quantité de ce métal, qui lui donne une couleur verdâtre, et qui n'en peut être séparé que par les moyens indiqués plus haut.

Bicyanure de palladium.

2360. Ce corps, qui est d'un rouge pâle, est peu stable, et s'obtient en traitant le composé de bichlorure de palladium et de chlorure de potassium déjà mentionné, par une dissolution de cyanure de mercure.

Carbure de palladium.

2361. Il existe un carbure de palladium que l'on obtient en chauffant une lame de palladium dans la flamme de la lampe à esprit-de-vin. Ce carbure est noir et facilement réductible.

Alliages de palladium.

2362. Le palladium forme des alliages durs et cassans avec le fer, l'étain, le plomb, le bismuth et le cuivre.

L'alliage d'argent et de palladium est dur et non cassant; l'alliage d'or est ductile et bien plus dur que l'or. La présence du palladium détruit très-vite la couleur de

ce métal. Il forme également un alliage ductile avec le nickel.

Le platine et le palladium s'allient en toutes proportion. Ce métal diminue beaucoup la ductilité du platine. Il lui donne de la dureté.

Le palladium et le mercure forment deux amalgames; l'un, liquide, s'obtient lorsqu'on agite une grande quantité de mercure dans une dissolution de palladium; l'autre, qui se présente sous la forme d'une poudre noire et renferme 48,7 de mercure unis à 51,3 de palladium, se produit, lorsque le palladium précipité par le mercure, est en excès; on peut le chauffer au rouge, sans le décomposer; au dessus de cette température, la séparation a lieu.

Le palladium a été trouvé en combinaison avec le platine ou avec l'or, mais principalement avec le premier.

SELS DE PALLADIUM.

2363. Les sels de palladium sont la plupart solubles; les combinaisons de peroxide sont peu connues. Les sels de protoxide sont rouges ou jaune brunâtre. Leur dissolution est d'un rouge intense jaunâtre. La potasse en précipite tout l'oxide à l'état d'hydrate orangé. L'hydrogène sulfuré les précipite en brun foncé. Les métaux qui précipitent le platine et le protosulfate de fer en précipitent le palladium à l'état métallique. Ces sels sont également réduits par l'acide sulfureux, lorsqu'on élève la température. La même réaction a lieu, lorsqu'on distille l'alcool avec lequel on a préalablement mêlé ses cels. Enfin, le prussiate de potasse forme, dans ces dissolutions, un précipité jaune de cyanure de palladium et de fer. Le cyanure de mercure y forme un précipité incolore de cyanure de palladium.

Les sulfures alcalins y forment un précipité brun noi-

râtre. Le protochlorure d'étain rend ces dissolutions opaques et les précipite en brun ; mais quand elles sont convenablement étendues, la couleur devient d'un beau vert émeraude.

Le sulfate de palladium peut s'obtenir en traitant le métal par l'acide sulfurique, ou en décomposant par le même acide le nitrate de palladium. Ce sel est rouge, soluble et peu connu d'ailleurs. Le palladium est attaqué par le bisulfate de potasse, à l'aide d'une chaleur rouge.

Quand on grille le sulfure de palladium, on obtient un sous-sulfate insoluble de palladium.

Le nitrate de palladium s'obtient, en traitant le palladium par l'acide nitrique. Il se forme une dissolution rouge; mais l'action est lente, quand on ne l'aide pas par un peu de chaleur. Le nitrate de palladium évaporé, donne une masse rouge qui est probablement un sous-nitrate. Quand on précipite le nitrate de palladium par le cyanure de mercure, on obtient un cyanure de palladium qui est fulminant.

CHAPITRE XXVI.

Rhodium; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2364. Le rhodium a été découvert en 1804, dans le minérai de platine; il est très-rare, car il ne se trouve dans ce minérai que pour quatre millièmes, et la séparation est assez difficile à faire. Il a la couleur du palladium. Il est ductile, mais moins que le platine; il est très-dur. C'est, après l'iridium, le plus infusible des métaux. Il est très-difficile à fondre, même au chalumeau à gaz hydrogène et

oxigène; il ne fait que s'y ramollir. Sa densité est égale à 10,60. Le rhodium est inaltérable à l'air, à la température ordinaire; mais, chauffé en poudre à la chaleur rouge, il se convertit en un oxide composé, intermédiaire entre le protoxide et le peroxide. Cet oxide se réduit à une température plus élevée. Le rhodium est inattaquable par les acides, même par l'acide nitrique concentré; il est inataquable par l'eau régale concentrée et bouillante, lorsqu'il est très-pur; mais quand il est allié, il se dissout. Il est attaqué par le nitre, par voie sèche. Le nitre mêlé avec la potasse, l'attaque fortement et le transforme en sesquioxide. Le rhodium se combine directement avec le soufre, le phosphore et l'arsenic; il s'allie avec beaucoup de métaux, les rend fort durs et cassans, et produit toutefois, quelques alliages malléables.

Quand on a traité la mine de platine par l'eau régale, qu'on a séparé le platine de la dissolution par le sel ammoniac, que le résidu a été repris pour l'extraction du palladium et que ce dernier métal en a été séparé, on traite le nouveau résidu pour rhodium.

A cet effet, on ajoute à la liqueur de l'acide hydrochlorique, pour décomposer le cyanure de mercure en excès et du sel marin. On évapore à sec et on lave la masse avec de l'alcool. Tout se dissout, excepté le chlorure double de rhodium et de sodium, qui reste sous la forme d'une poudre d'un beau rouge foncé.

Ce sel desséché et chauffé au rouge dans un courant de gaz hydrogène, se transforme en rhodium et en sel marin. En lessivant cette masse, le rhodium reste parfaitement pur.

Une des propriétés les plus saillantes du rhodium est l'action qu'exerce sur lui le bisulfate de potasse. Cette observation de Berzélius peut être mise à profit dans le traitement des résidus de platine pour rhodium.

Quand on chauffe au rouge, le rhodium avec cinq fois

son poids de bisulfate de potasse, le rhodium est attaqué; il se forme un sulfate double de potasse et de rhodium. Mais comme le rhodium exige de très-grandes quantités de bisulfate de potasse, pour son oxidation complète, il faut de temps en temps retirer le creuset du feu, ajouter de l'acide sulfurique à la masse pour reformer le bisulfate de potasse et chauffer de nouveau. Tout le rhodium est attaqué, quand une nouvelle portion de bisulfate de potasse, chauffée avec le résidu, ne se colore plus en rouge.

Le sulfate double de rhodium et de potasse est soluble. Il peut donc s'extraire par des lavages.

2365. *Oxides de rhodium.* D'après des expériences, qu'il serait trop long de rapporter ici, il paraît évident qu'il doit exister un oxide de rhodium dans lequel un atome de métal se trouve combiné avec un atome d'oxigène, mais jusqu'ici on ne l'a pas obtenu.

Le sesquioxide de rhodium qui se forme, comme nous l'avons déjà dit, lors de la calcination du métal avec de la potasse et du nitre, se combine avec les alcalis, mais n'est point attaqué par les acides. On le prépare, en traitant le résidu de cette calcination par de l'acide nitrique qui dissout la potasse, et qui laisse le sesquioxide de rhodium, à l'état d'un hydrate de couleur gris verdâtre, renfermant 2 atomes d'eau combinés avec 1 atome d'oxide.

Il se compose de

2 at. rhodium	1302,8	81,28
3 at. oxigène	300,0	18,72
	1602,8	100,00

Les autres oxides de rhodium sont des composés salins formés par l'oxide et le sesquioxide unis en différentes proportions.

Le premier de ces oxides salins se forme, lorsqu'on chauffe au rouge le rhodium pulvérulent; ce métal augmente d'abord très-rapidement de 15 1/2 pour cent en

poids, et se transforme en une poudre noire qui paraît être le protoxide. Mais l'absorption de l'oxigène ne s'arrête pas là; en continuant à faire rougir l'oxide, son poids augmente encore, quoique lentement, d'environ 3 pour 100, et il se forme un nouveau produit, qui paraît être un composé d'oxide et de sesquioxide, dans les proportions suivantes : $R^3 O^3 + R^2 O^3$.

Un second oxide salin, $R^2 O^2 + R^2 O^3$, se produit lorsqu'on décompose le chlorure de rhodium rose, par une dissolution bouillante de potasse caustique. Il se présente sous la forme d'une masse gélatineuse contenant de l'eau, et d'une teinte mêlée de jaune, de brun et de gris. Traité par l'acide hydrochlorique, il se décompose et donne deux chlorures : l'un, soluble; l'autre, insoluble.

Enfin, quand on chauffe ensemble un mélange de chlorure double de rhodium et de potassium, et de carbonate de soude pulvérisé, le sesquioxide de rhodium qui devrait se former perd une portion de son oxigène, et prend la forme d'oxides salins qui paraissent avoir la composition suivante : $R O + 3 R^2 O^3$ ou $R O + 4 R^2 O^3$.

2366. *Chlorures de rhodium.* Le sesquichlorure de rhodium se présente sous la forme d'une masse d'un brun noir et nullement cristalline; il supporte, sans se décomposer, une assez forte chaleur; et, arrivé au point où il se décompose, il se transforme immédiatement en métal et en chlore sans passer par un degré intermédiaire de combinaison. A l'air, il se résout en un sirop brun, et sa dissolution est d'une belle couleur rouge; sa saveur est métallique et légèrement astringente. Il est composé de

1 at.	rhodium	651,4
3 at.	chlore	663,9
		1315,3

On le prépare en ajoutant, peu à peu, de l'acide hydro-fluo-silicique dissous à une dissolution de chlorure dou-

ble de rhodium et de potassium ; on s'arrête aussitôt qu'il ne se forme plus de fluorure de silicium et de potassium ; on évapore jusqu'à siccité la dissolution filtrée, on ajoute de l'acide hydrochlorique et on évapore à sec.

On obtient un autre chlorure de rhodium, en chauffant ce métal réduit en poudre fine dans un courant de chlore. C'est une poudre rose, insoluble dans l'eau et dans les acides, dont la composition paraît être $R\,Ch^2 + R\,Ch^3$.

Le sesquichlorure de rhodium forme des composés salins avec les chlorures alcalins. Le chlorure de potassium et de rhodium se prépare en chauffant dans un courant de chlore un mélange de rhodium en poudre fine avec un poids égal de chlorure de potassium. Il est d'une belle couleur rouge, soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Il cristallise en prismes rectangulaires terminés par des pyramides à quatre faces, et contient 41,5 pour cent d'eau qu'on peut en chasser à l'aide de la chaleur. Sa composition correspond à $Ka\,Ch^2 + R\,Ch^3 + H^2O$.

Le chlorure de rhodium et de sodium diffère peu du précédent ; mais sa composition n'est pas la même. Il est formé de $3\,Na\,Ch^2 + R\,Ch^3 + 18\,H^2O$.

2367. *Sulfure de rhodium.* Le sulfure de rhodium est blanc-bleuâtre, métallique, fusible, indécomposable par la chaleur, mais bien par le grillage qui le transforme en protoxide. Il s'obtient, en traitant le chlorure par le soufre. Il est composé de

1 at. rhodium	651,4	76,4
1 at. soufre	201,1	23,6
	852,5	100,0

Le phosphure et l'arséniure de rhodium sont très-cassans et décomposés par le grillage.

2368. *Alliages de rhodium.* Le rhodium s'allie avec le plomb, le cuivre, le bismuth et produit des alliages duc-

tiles, quand il est en petite quantité. Ces alliages rendent le rhodium soluble dans l'eau régale.

Lorsqu'on le fait fondre avec 3 à 6 parties d'or ou d'argent, il altère peu l'aspect de ces métaux, mais il diminue leur fusibilité; et pendant le refroidissement, la surface de l'alliage se couvre d'oxide de rhodium.

Une très-petite quantité de ce métal rend l'acier beaucoup plus dur et moins facile à oxider par voie humide.

On n'a pas encore pu combiner le rhodium avec le mercure.

2369. *Sels de rhodium.* Les sels de rhodium sont peu connus, leurs dissolutions concentrées sont rouge intense, jaune ou brun, et rose quand elles sont étendues. Les alcalis caustiques y forment au bout de quelque temps, un précipité d'hydrate de sesquioxide jaune verdâtre; les carbonates alcalins ne les précipitent pas; le zinc et le fer en précipitent le rhodium à l'état métallique; l'acide sulfureux ne trouble pas ces dissolutions. L'acide hydrosulfurique en précipite le sulfure de rhodium après quelque temps et à l'aide de la chaleur. Le cyanure jaune de potassium et de fer ne les précipite pas. Les hydrosulfates de potasse et d'ammoniaque n'y produisent non plus aucun précipité immédiat.

Le sulfate de rhodium se prépare en dissolvant du sulfure de rhodium obtenu par voie humide dans de l'acide nitrique. Il est soluble dans l'eau et incristallisable.

Les sulfates doubles de rhodium et de potasse sont également incristallisables. L'un de ces sels est très-soluble dans l'eau chaude et de couleur jaune. C'est celui qui se forme quand on traite le rhodium par le bisulfate de potasse. L'autre est presque insoluble dans l'eau et affecte la forme d'une poudre blanche tirant un peu sur le jaune. C'est celui qu'on obtient, en faisant agir le gaz sulfureux sur le chlorure double de rhodium et de potassium.

Le nitrate de rhodium s'obtient, en dissolvant l'oxide

de rhodium dans l'acide nitrique. Il est rouge foncé, incristallisable.

Le nitrate de rhodium et de soude est au contraire cristallisable; il est insoluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau.

CHAPITRE XXVII.

Platine; *Composés binaires et salins de ce métal.*

2370. Le minérai de platine fut long-temps mis de côté par les métallurgistes du nouveau monde, comme une matière sans valeur. Cependant, sa grande densité et ses caractères singuliers, ayant attiré l'attention, Scheffer le soumit en 1752, à un examen analytique attentif, y reconnut un métal nouveau qu'il désigna sous le nom d'or blanc, mais auquel on conserva généralement celui de platine tiré du mot espagnol *plata*, qui signifie argent.

On a perdu de très-grandes quantités de minérai de platine dans les anciennes exploitations d'or, car on rejetait le minérai de platine, de peur qu'on ne s'en servît pour falsifier l'or. Maintenant, on le recueille avec soin. Il y a quarante ans, à peu près, que le platine est employé dans les arts. On éprouva dans les premiers temps, de grands obstacles, pour l'obtenir en lingots capables de se forger; ce travail ne présente plus de difficulté aujourd'hui.

L'introduction des ustensiles de platine dans les laboratoires a fait une révolution dans la chimie analytique. Les vases précieux qu'il fournit permettent l'emploi de procédés sûrs et faciles qui étaient inconnus aux anciens chimistes.

Le platine est d'un blanc gris, intermédiaire entre le fer et l'argent; il est susceptible de prendre un très-beau poli; il occupe le cinquième rang pour la malléabilité, et le troisième pour la ductilité; il a beaucoup de ténacité. C'est le moins dilatable des métaux. Sa densité varie : lorsqu'il est fondu, elle est de 19,50; quand il est écroui, elle va jusqu'à 21,4 ou 21,5.

Le platine est infusible dans les meilleurs fourneaux; cependant, on le fond au chalumeau à gaz hydrogène et oxigène sans difficulté. Lorsqu'il est amené à l'état liquide, il produit des étincelles qui jaillissent de toutes parts et qui brûlent dans l'air, comme s'il se formait un oxide. On peut l'obtenir en culot, au moyen du charbon, quand on le fond dans un creuset brasqué, mais alors il devient aigre et cassant, ce qui provient d'un peu de silicium qui s'est combiné avec lui. Le platine n'est pas volatil.

Il n'est oxidé par l'air ni à la température ordinaire, ni au moyen de la chaleur. Il ne décompose l'eau dans aucun cas. L'acide nitrique n'attaque pas sensiblement le platine pur, mais il le dissout lorsqu'il est allié avec certains métaux solubles dans cet acide, comme l'argent. L'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique ne l'attaquent pas. L'eau régale très-concentrée agit très-bien; on la forme avec 1 partie d'acide nitrique et 3 d'acide hydrochlorique.

Les alcalis l'attaquent à chaud, mais la soude l'attaque bien moins que la potasse et celle-ci bien moins encore que la lithine. Le nitre l'attaque aussi; le mélange de nitre et d'alcali l'attaque fortement. Les persulfures alcalins attaquent bien le platine. Le soufre n'agit pas sur le platine en masse, mais bien sur le platine divisé. Le phosphore et l'arsenic se combinent aisément avec le platine. Ce métal se combine directement avec le chlore gazeux, sans chaleur. Il s'allie avec plusieurs métaux.

On obtient le platine à divers états de cohésion et il

offre alors des propriétés physiques si singulières et si variables, qu'il est nécessaire de les rappeler. On peut distinguer sous ce rapport, le platine *en masse*, le platine *spongieux*, le platine *précipité* et le platine *noir*.

Le platine en masse, c'est-à-dire celui qui a été forgé, possède les caractères signalés plus haut. Il est incapable d'absorber ou de condenser les gaz; il est sans action sur un mélange d'hydrogène et d'oxigène. Toutefois, quand on le bat en feuilles minces et qu'on froisse celles-ci pour en former des bourres, il acquiert la faculté de déterminer la combinaison de l'hydrogène de l'oxigène. Il rougit donc dans un mélange de ces gaz et détermine leur explosion. Cet effet est plus sûr, quand on chauffe la bourre dans de l'acide nitrique concentré et qu'on la rougit ensuite. Après son entier refroidissement, elle agit bien mieux qu'avant ce traitement. Le platine en fils très-fins, roulé en petites pelottes, possède les mêmes propriétés.

Le platine spongieux est celui qui provient de la décomposition par le feu, de l'hydrochlorate de platine et d'ammoniaque. Il est en éponges très-poreuses et peu cohérentes. Il rougit tout à coup dans un mélange d'hydrogène et d'oxigène et détermine l'explosion du mélange. On obtient un produit plus énergique encore en brûlant du papier imprégné d'une solution de chlorure de platine. La cendre renferme du platine très-divisé qui jouit au plus haut degré de la faculté de déterminer la combinaison des deux gaz.

Lorsqu'on précipite une dissolution très-acide de platine, par le zinc, on obtient du platine en poudre très-tenue et douée de cette propriété remarquable, à un degré véritablement extraordinaire. La moindre parcelle suffit pour déterminer l'explosion du mélange gazeux.

Mais de toutes les variétés de platine, celle que M. Liebig désigne sous le nom de *noir de platine*, présente les caractères les plus dignes d'attention.

Pour obtenir ce corps privé de toute matière étrangère il faut traiter par une dissolution concentrée de potasse, du chlorure de platine bien pur. A l'aide de la chaleur, le chlorure se dissout, et donne à la liqueur une couleur noire. On ajoute peu à peu de l'acool, qui produit une effervescence extrêmement vive, et il se précipite en même temps une poudre très-lourde, d'un noir de velours, qu'on fait bouillir successivement avec un peu d'alcool pour terminer la réaction, de l'acide hydrochlorique pour enlever la potasse, de la potasse pour entraîner l'acide hydrochlorique et enfin avec de l'eau pour extraire le chlorure de potassium. On renouvelle ce dernier lavage quatre ou cinq fois, et après l'avoir terminé, on fait sécher le produit dans une capsule de porcelaine, sans l'avoir mis en contact avec un filtre ou tout autre matière organique.

La poudre noire ainsi obtenue est grenue et dure; dans l'air ou dans l'oxigène elle ne s'enflamme pas, et traitée par le gaz hydrogène elle ne donne point d'eau; fortement calcinée à l'air son poids ne change pas, et la potasse, ainsi que l'acide hydrochlorique, ne l'altèrent nullement; mais à l'aide de la chaleur elle se dissout facilement dans l'eau régale, et se transforme entièrement en bichlorure de platine. Humectée avec un peu d'alcool, elle ne produit pas d'effervescence, mais si l'on opère à l'air et mieux encore dans le gaz oxigène, elle commence aussitôt à rougir vivement, et reste incandescente tant qu'il y a de l'alcool; celui-ci se convertit en acide acétique. Ce phénomène est accompagné d'une absorption d'oxigène.

Si on fait passer sur ce corps, dans l'air, un courant d'hydrogène, le gaz s'enflamme instantanément. Une parcelle imperceptible de noir de platine suffit pour produire cet effet. Le noir de platine possède la propriété d'absorber et de retenir très-fortement les gaz; la quantité d'hydrogène qu'il condense, de la sorte, égale 745 fo son volume.

Le minerai de platine se rencontre dans plusieurs contrées, mais toujours dans les mêmes sables qui renferment l'or et le diamant. On le trouve dans le Choco, au Pérou, au Brésil, près de Santa-Fé de Bogota. M. Boussingault vient de découvrir un filon de platine dans cette localité.

On en a dernièrement découvert deux autres gisemens en Sibérie au pied des Mont-Ourals ; il s'y trouve, comme en Amérique, dans les sables aurifères.

Tous les minerais de platine d'Amérique se ressemblent ; ceux de Sibérie en diffèrent peu. Le minérai d'Amérique nous arrive en paillettes lenticulaires d'un éclat argentin. On trouve de temps à autre des pépites plus ou moins volumineuses. On en cite qui ont le volume d'un œuf. Le minerai de Sibérie diffère de celui d'Amérique par l'aspect. Il est amorphe, en grains assez gros et scoriacés, demi-ductile, gris noirâtre et sans éclat. Il devient éclatant, quand on le traite par l'acide hydrochlorique qui enlève le peroxide de fer qui recouvre la surface des grains.

La composition de ces minerais est très-compliquée. On y rencontre des grains peu malléables dont la densité est égale à 17,70. Ils renferment en combinaison avec le platine du palladium, du rhodium et de l'osmium. Il y a des grains composés de platine, de rhodium et de palladium, qui constituent le minerai de palladium. Ils sont mêlés avec les autres ; mais on peut les séparer par le triage. Leur structure est fibreuse, divergente. Ces grains sont petits et en petite quantité. Il y a ensuite d'autres grains où l'iridium domine, et qui sont composés d'iridium et d'osmium. Ces grains ressemblent aux grains de platine ; mais ils sont cassans. Leur densité est de 19,5. On y trouve encore de l'or en paillettes, ainsi que de l'amalgame d'or provenant du traitement de la matière par l'amalgamation. On rencontre aussi dans le minérai de platine, du fer

en écailles, du fer chrômé, du fer titané, des sulfures de plomb et de cuivre.

Protoxide de platine.

2371. Le protoxide de platine est noir, très-volumineux; il ressemble au charbon. Il se décompose facilement au dessous de la chaleur rouge, et même avec détonation. L'acide sulfurique le dissout. Quelques acides végétaux le dissolvent à l'état naissant.

Il est facilement réduit par les corps combustibles. Il forme avec les acides des sels peu permanens qui se transforment en sels de deutoxide et en platine métallique. L'acide hydrochlorique concentré le dissout facilement, même à froid. Il contient

1 at. platine	1233,2	92,5
1 at. oxigène	100,0	7,5
	1333,2	100,0

Il est bien difficile d'obtenir ce protoxide pur. Le meilleur moyen de le préparer consiste à décomposer le protochlorure par un alcali en excès. Le protoxide se dissout dans l'excès d'alcali et lui communique une couleur verte. L'acide sulfurique le précipite de cette dissolution, sous la forme d'un hydrate noir.

Peroxide de platine.

2372. Le peroxide de platine est noir. Il se combine avec l'eau et forme un hydrate brun rougeâtre, comme l'hydrate de peroxide de fer. Il perd facilement son eau par la chaleur. Il se combine avec les acides et les alcalis, les terres alcalines, et en général avec les oxides basiques. On conçoit d'après cela, qu'il est difficile de l'obtenir pur.

Le moyen de le préparer consiste à décomposer le nitrate de peroxide par la soude, en versant peu à peu l'alcali, jusqu'à ce que l'on ait décomposé la moitié du sel. L'hydrate de platine se précipite et la liqueur retient un

sel double. Un excès de soude précipiterait du sous-nitrate de platine. Cet oxide renferme

1 at. platine	1233,2	86,05
2 at. oxigène	200,0	13,95
	1433,2	100,00

Edmond Davy pense qu'il existe un oxide de platine intermédiaire aux deux précédens, dans le résidu de l'action de l'acide nitrique sur l'ammoniure de platine. Berzélius pense qu'il se forme aussi, quand on attaque du platine par les alcalis, mais les propriétés de cet oxide particulier sont trop variables, pour qu'on puisse assurer qu'il ne consiste pas en un simple mélange des deux oxides de platine qui précèdent.

Chlorure de platine.

2373. Pour se procurer ce chlorure, on évapore à siccité une dissolution de platine dans l'eau régale. On pulvérise la masse, on la met dans une capsule de porcelaine et on la chauffe, à une chaleur douce en remuant sans cesse, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de chlore. Bien entendu, qu'il faut éviter une température trop élevée, car on obtiendrait du platine réduit. Ce chlorure renferme

1 at. platine	1233,2	73,59
2 at. chlore	442,6	26,41
	1675,8	100,00

Ce chlorure est vert, insoluble, inaltérable à l'air. Il est un peu soluble dans l'acide hydrochlorique; mais, il s'altère et passe à l'état de bichlorure qui se dissout et laisse un résidu de platine métallique. Il se dissout en même temps beaucoup de protochlorure, parce que ce dernier est soluble dans une dissolution de bichlorure. Une chaleur rouge le décompose complètement. Les alcalis caustiques peuvent le décomposer, en séparant du protoxide, qui se dissout dans l'alcali en excès, et donne une dissolution d'un vert foncé,

Si l'on ajoute à une dissolution de chlorure de platine du chlorure de potassium également dissous, il se forme un chloroplatinite de potassium, qui affecte la forme de cristaux prismatiques rouges, qui se dissout très-facilement dans l'eau et ne se dissout pas dans l'alcool. Ce sel se compose de

1 at. chlorure de platine	64,23
1 at. chlorure de potassium	35,77
	100,00

Le *chloroplatinite de soude* s'obtient de la même manière; il est incristallisable et très-soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinite d'ammoniaque*, dont la préparation est encore la même, cristallise au contraire en très-beaux cristaux d'un rouge foncé.

Un composé de chlorure de platine et d'ammoniaque, qui est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'acide hydrochlorique, se forme lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une dissolution de protochlorure de platine dans de l'acide hydrochlorique. Ce sel est vert et entièrement incristallisable; il renferme

1 at. chlorure de platine	88,63
4 at. ammoniaque	11,34
	99,97

Bichlorure de platine.

2374. De toutes les combinaisons du platine, c'est celle qu'on a le mieux étudiée, c'est aussi celle dont nous décrirons le plus longuement les propriétés. Afin de rendre son histoire plus nette, nous indiquerons sommairement ses caractères les plus saillans. Ce bichlorure peut s'unir à l'acide hydrochlorique, et forme ainsi un hydrochlorate de chlorure, qui perd son acide par l'évaporation. Il se transforme à une douce chaleur en chlorure salin en perdant du chlore. Une chaleur plus forte le convertit en chlorure. Une chaleur rouge en dégage tout le chlore, et il ne reste plus que du platine en éponge. Il joue le rôle

d'acide et forme des chlorures doubles bien caractérisés avec les chlorures basiques. Il contient

1 at.	platine	1233,2	58,22
4 at.	chlore	885,2	41,78
		2118,4	100,00

Le bichlorure de platine est rouge intense, en dissolution concentrée, et jaune quand la dissolution est très-étendue. Il est très-soluble dans l'eau et cristallise en prismes par le refroidissement. Le bichlorure exempt d'acide est difficile à obtenir. Il faut verser de l'acide sulfurique concentré, à froid, dans une dissolution concentrée de platine; on obtient du bichlorure anhydre qui se précipite.

Si on ajoute du nitrate d'argent à la dissolution, le platine se précipite entièrement et on a un mélange de chlorure d'argent et de chlorure de platine. Si on traite ce précipité par l'acide hydrochlorique, on dissout tout le chlorure de platine. Le protonitrate de mercure produit le même effet.

Le deutochlorure de platine est soluble dans l'alcool.

Il se prépare en dissolvant le platine dans l'eau régale, évaporant et desséchant.

Le bichlorure de platine se combine avec les chlorures alcalins et terreux. Ces composés ne sont détruits par la chaleur qu'à une température plus forte que celle qui est nécessaire pour le chlorure simple. Le chlorure de platine qu'ils contiennent se transforme en platine métallique.

Chlorure de platine et de potassium. Le chlorure de platine et de potassium est pulvérulent, jaune-citron, éclatant, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'eau acidulée en dissout un peu. L'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates le décomposent; l'hydrogène le réduit par la chaleur. Il est anhydre. Il s'obtient en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure de potassium et de bichlorure de platine; le composé se précipite en une poudre grenue de couleur jaune. On peut l'obtenir aussi,

sous forme de cristaux octaëdres, en le dissolvant dans de grandes quantités d'eau bouillante et laissant refroidir lentement la liqueur. Il renferme

1 at.	chlorure de potassium	932,5	30,5
1 at.	bichlorure de platine	2118,4	69,5
		3050,9	100,0

Ce composé est employé, quelquefois, pour doser la potasse. On le lave alors avec de l'alcool, pour éviter les effets de sa solubilité dans l'eau. Il représente 19,3 de potasse pour 100.

Chlorure de platine et de sodium. Le chlorure de platine et de sodium est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition est la même que celle du précédent; mais il n'est pas anhydre. Il contient

1 at.	chlorure de sodium	733,54	20,8
1 at.	bichlorure de platine	2118,40	60,0
12 at.	eau	675,00	19,2
		3526,94	100,0

Ce composé cristallise en prismes transparens d'un jaune intense. Il s'effleurit à une température un peu élevée, mais reprend son eau, à la température ordinaire de l'air.

Hydrochlorate de platine et d'ammoniaque. Quoique nous ayons rejeté la plupart des combinaisons de ce genre dans l'histoire des sels ammoniacaux, celle-ci joue un si grand rôle dans l'étude du platine que nous avons dû la mentionner ici. C'est au moyen de ce composé que l'on se procure presque toujours, en effet, le platine métallique, et c'est toujours par sa décomposition, qu'on le prépare en grand.

Il est analogue au chlorure de platine et de potassium. Il est en poudre jaune, très-peu soluble dans l'eau, mais un peu plus que celui de potassium. Comme lui, il est insoluble dans l'alcool. Il est décomposé par la chaleur rouge, et le résidu est du platine très-pur en éponge. Il se dégage de l'azote, de l'acide hydrochlorique et du sel am-

moniac. Le sel de platine et de potassium n'est pas décomposé par l'eau régale, mais celui d'ammoniaque l'est. Il se forme du chlorure d'azote. Il faut opérer cette décomposition avec beaucoup de précaution, à cause du danger qu'elle présente. Ce composé renferme

1 at. hydrochlorate d'ammoniaque	669,6	24,1
1 at. bichlorure de platine	2118,4	75,9
	2788,0	100,0

Il renferme 44,32 de platine pour 100. Ce sel est anhydre; il cristallise en octaëdres.

Chloroplatinate de barium. Ce sel se dépose sous la forme de cristaux jaunes, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution aqueuse de chlorure de platine, avec un léger excès de chlorure de barium. Après avoir été purifiés, ces cristaux ont la forme de prismes rhomboïdaux d'un jaune orange foncé. A la température ordinaire, ils sont inaltérables à l'air, mais à 70 degrés ils s'effleurissent. En les chauffant davantage, on en sépare toute l'eau de cristallisation et on les décompose; une partie du chlore se dégage et on obtient pour résidu du platine métallique et du chlorure de barium. Ce composé renferme

1 at. chlorure de barium	54,56
2 at. bichlorure de platine	33,75
8 at. eau	11,69
	100,00

Chloroplatinate de strontium. On le prépare de la même manière que le précédent; il est extrêmement soluble dans l'eau et ne prend que difficilement la forme de cristaux réguliers. Il contient

1 at. chlorure de strontium	52,64
2 at. chlorure de platine	24,81
16 at. eau	22,55
	100,00

Chloroplatinate de calcium. Sa préparation est encore

la même que celle des sels dont nous venons de parler; mais pour l'obtenir bien cristallisé, il faut employer le chlorure de calcium en excès, évaporer à une douce chaleur et placer la masse cristalline ainsi obtenue sur un papier absorbant, afin d'en séparer le chlorure de calcium, à mesure qu'il tombe en déliquescence. La forme de ses cristaux varie; tantôt, ce sont des dendrites; tantôt, des prismes rhomboïdaux. Chauffé doucement, il s'effleurit; mais exposé à l'air, il reprend son eau de cristallisation. Sa composition est la même que celle du chloroplatinate de strontium.

Chloroplatinate de magnésium. Sa préparation est la même que celle des précédens; sa couleur est d'un jaune d'or, et la forme de ces cristaux varie suivant les circonstances qui ont accompagné leur formation; tantôt, ce sont des prismes à six pans réguliers, tantôt, des cristaux annulaires et très-souvent des faisceaux rayonnés d'un éclat soyeux; ils supportent une douce chaleur sans s'effleurir; mais chauffés plus fortement, ils se transforment en une poudre d'un brun jaune terne, qui en absorbant l'humidité de l'air forme une masse adhérente et reprend sa couleur primitive; en arrosant la poudre d'un peu d'eau, ce phénomène est accompagné d'un dégagement de chaleur. Le chloroplatinate de magnésium se compose de

1 at. chlorure de magnésium	62,6
2 at. chlorure de platine	17,7
12 at. eau	19,7
	100,0

A l'état pulvérulent, il retient encore le tiers de cette proportion d'eau.

Les *chloroplatinates de manganèse, de fer, de zinc, de cadmium, de cobalt, de nickel et de cuivre*, sont isomorphes avec le précédent; les cinq premiers sont jaunes et les deux derniers sont d'une couleur verdâtre.

Sulfure de platine.

2375. Le sulfure de platine peut être préparé par voie sèche, en chauffant l'éponge de platine avec de la fleur de soufre. Il est gris noir, faiblement métallique, et assez fusible. Il ressemble assez au peroxide de manganèse. Une forte chaleur ne le décompose pas en entier, mais il l'est complètement par le grillage. Il correspond au protoxide et renferme

1 at. platine	1233,2	85,8
1 at. soufre	201,1	14,2
	1434,3	100,0

Par voie humide, on obtient un bisulfure en décomposant un sel de platine par l'hydrogène sulfuré. Il se présente en une poudre noire ou brune. Il se décompose à l'air et se convertit en sulfate. Le bisulfure de platine se combine avec les sulfures alcalins.

2376. *Séléniure de platine.* Le sélénium peut se combiner avec le platine très-divisé, en produisant une chaleur vive. La combinaison est une poudre grise. Par le grillage, le sélénium s'oxide aisément et se volatilise, laissant le platine pur. Les creusets de platine sont attaqués par les sélénites qu'on y chauffe au rouge, et même par le sélénite d'ammoniaque que l'on y fait évaporer à sec. La surface du métal se transforme en séléniure, et acquiert une couleur d'un gris brunâtre. Pour le nettoyer, on fait rougir le creuset sans le couvrir.

2377. *Phosphure de platine.* Le phosphure de platine est gris bleuâtre, fusible, cassant, décomposé en partie par la chaleur, et complètement par le grillage. On le prépare par le platine en éponge et le phosphore.

2378. *Arséniure de platine.* L'arséniure est gris, plus foncé que le platine et cassant. On peut l'obtenir à diverses proportions. Quand on fond, par exemple, 2 parties de platine, 2 d'acide arsénieux et 1 de potasse, on obtient

de l'arséniate de potasse et un arséniure tribasique de platine formé de

1 at. platine	88,8
1 at. arsenic	11,2
	100,0

La densité de cet arséniure est égale à 16,4. Il est fusible au rouge; il se décompose par une forte chaleur, mais jamais complètement, et il reste toujours un sous-arséniure. Par le grillage, il se décompose facilement jusqu'à un certain point; toutefois, les dernieres portions d'arsenic ne peuvent pas s'enlever, et le platine qui provient de ce traitement en renferme toujours. Pendant quelque temps, on a regardé ce procédé comme le meilleur pour la préparation du platine, mais on l'a tout-à-fait abandonné aujourd'hui.

2379. *Siliciure de platine.* Il existe un véritable siliciure de platine qui n'est pas ductile, et qui se forme en chauffant le platine avec du charbon dans un creuset de terre; le platine entre en fusion.

2380. *Borure de platine.* Le borure de platine s'obtient en fondant le platine en éponge avec de l'acide borique et charbon.

2381. *Platine fulminant.* On connaît deux procédés pour le préparer, et il est probable que les deux composés ne sont pas identiques. Proust a obtenu du platine fulminant en faisant agir la potasse sur le chlorure de platine ammoniacal. Le composé, ainsi produit, détonne moins facilement que l'or fulminant. Il est possible que ce composé contienne du chlore.

M. Edmond Davy prépare le platine fulminant d'une autre manière, et il l'obtient dans un état analogue à celui de l'or fulminant produit au moyen de l'oxide d'or. Il se procure du sulfate de platine en traitant le sulfure de ce métal par l'acide nitrique. Il ajoute à la dissolution de

l'ammoniaque en léger excès. Il se forme un précipité qu'on fait bouillir avec une forte dissolution de potasse, en ayant soin d'évaporer presque à siccité. On délaye dans l'eau, on jette sur un filtre et on lave. Le produit est une poudre brune ou noire qui détonne avec force à 204°. L'eau n'agit pas sur ce composé. Les acides le décomposent, sans dégager aucun gaz; il se forme des sels d'ammoniaque. Le chlore et le soufre le décomposent aussi à l'aide de la chaleur. Ce composé contient 73,7 pour cent de platine. En le considérant comme un azoture ammoniacal hydraté, formé de 3 at. platine et 4 at. azote, unis à 8 at. ammoniaque et 12 at. d'eau, on aurait pour sa composition

Platine	71,8
Azote	7,0
Ammoniaque	8,3
Eau	12,9
	100,0

Alliages de platine.

2382. Si l'on pouvait conserver quelques doutes sur la nature des alliages, les résultats que l'on obtient, en combinant le platine avec les autres métaux, suffiraient pour les lever. Ici, la combinaison s'opère avec tous les caractères qui se remarquent dans les réactions chimiques les plus énergiques. Au moment où le platine s'unit au plomb, au zinc, à l'étain ou à l'antimoine, la température s'élève jusqu'au rouge blanc complet.

Le platine peut s'unir au potassium; l'alliage est décomposé par l'eau.

Le fer se combine avec le platine en toutes proportions, ainsi que l'acier. Parties égales de platine et de fer donnent un alliage cristallin qui prend le poli le plus beau. L'acier qui renferme 0,01 de platine acquiert de la ténacité et de l'élasticité. Le platine uni au fer devient plus attaquable par les acides, et peut être dissous par l'acide nitrique.

L'antimoine forme avec le platine un alliage gris foncé, en partie décomposable par la chaleur, et complètement par le grillage.

L'étain se combine en toutes proportions avec le platine. Ces alliages sont plus ou moins cassans et plus ou moins fusibles, suivant la proportion de platine.

Le zinc s'allie facilement avec le platine; l'alliage se décompose à une température assez élevée. On obtient par la décomposition de cet alliage, du platine aigre.

Le bismuth et le platine forment des alliages assez cassans qui ne sont pas décomposés entièrement par la coupellation.

Le mercure s'amalgame difficilement avec le platine; on y parvient en se servant de platine en éponge ou de fils très-fins et opérant à chaud. Les fils de platine quoique plus denses que le mercure le surnagent. Il faut les retenir au fond pour les amalgamer. Le mercure peut dissoudre beaucoup de platine sans cesser d'être solide. On peut obtenir un amalgame mou qui durcit au bout de quelque temps; cet amalgame est décomposé par la chaleur. Il renferme 63 de mercure et 37 de platine.

Le plomb et le platine forment des alliages cassans qui ne sont pas entièrement décomposés par la coupellation.

Le cuivre et le platine s'allient en toute proportion et forment des alliages ductiles ou aigres, jaunes ou blancs, suivant les proportions. Le platine fait disparaître facilement la couleur du cuivre.

L'argent forme avec le platine des alliages en toutes proportions. Ces alliages ont une couleur intermédiaire entre celles des deux métaux. Ils sont fusibles et ductiles, si l'argent domine. Ces alliages sont attaquables par l'acide nitrique qui dissout complètement le platine, quand il y a une quantité suffisante d'argent; ils sont aussi attaquables par l'acide sulfurique qui ne dissout que l'argent.

L'or et le platine s'allient en toute proportion : leurs alliages sont fusibles. Le platine détruit facilement la cou-

leur de l'or; on reconnaît l'or qui renferme 0,02 de platine par la couleur seule.

Sels de platine.

2383. Les sels de platine sont peu nombreux. Il y en a à base de protoxide et de peroxide et en outre des sels doubles. Ces sels sont peu connus et peu étudiés.

Les sels de protoxide sont d'un vert olive ou brun-verdâtre; la potasse y forme un précipité noir, soluble dans un excès d'alcali qui se colore en vert. Le sel ammoniac n'y occasioné aucun précipité.

Les sels de deutoxide sont jaune-rouge ou brun-rouge; la plupart sont solubles dans l'eau et complètement décomposés par la chaleur blanche en laissant du platine métallique. Le platine ainsi préparé est en éponge légèrement agglomérée. Le platine est précipité de ces sels par le fer, le zinc et le cuivre. Ils fournissent un précipité noir par l'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates.

Les alcalis ne les précipitent qu'incomplètement, parce qu'il se forme des sous-sels doubles. Le protosulfate de fer n'y forme aucun précipité, si ce n'est en présence du mercure métallique. Le protochlorure d'étain ne les précipite pas, mais il y produit une couleur rouge intense qui sert de caractère pour les reconnaître. Si la dissolution est étendue, elle se colore en jaune. Il se forme un petit précipité jaune, si la liqueur est neutre : on reconnait ainsi 1/2000 de platine.

Le sulfate de protoxide s'obtient par le protoxide et l'acide sulfurique. C'est un sel soluble, noir ou rougeâtre, déliquescent et capable de se transformer à la longue en platine et sulfate de peroxide.

Le sulfate de peroxide s'obtient en traitant le bisulfure par l'acide nitrique. Il est noir. On peut l'unir aux sulfates alcalins et il fournit des sous-sels doubles insolubles quand on le décompose par les alcalis.

Le nitrate de protoxide s'obtient comme le sulfate et lui ressemble.

Le nitrate de peroxide est brun foncé, se prépare par l'action de l'acide sur le peroxide et se transforme aisément en sous-sel par l'évaporation. Il forme des sous-sels doubles, quand on le décompose par les alcalis.

ANALYSE DES MATIÈRES PLATINIFÈRES.

2384. Le platine se dose toujours à l'état métallique ; on le précipite, à l'état de pureté, par le fer et le zinc ou par le mercure. Dans ce dernier cas, il est à l'état d'un amalgame que l'on décompose par la chaleur. On l'obtient encore, par la calcination de l'hydrochlorate de platine et d'ammoniaque. Enfin, on le dose par le chlorure double de platine et de potassium que l'on a soin de former dans une liqueur alcoolique et de laver avec de l'alcool.

Le platine se sépare facilement des autres métaux.

Le platine et le cuivre se séparent en dissolvant l'alliage dans l'eau régale et précipitant le platine par une lame de cuivre. On les sépare encore par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique concentré qui ne dissolvent que le cuivre.

Le platine et l'argent se séparent par l'acide sulfurique, quand l'argent domine ; dans le cas contraire, on traite par l'acide nitrique, qui dissout le tout et en précipite l'argent par l'acide hydrochlorique en excès. Si la dissolution n'était pas complète, le résidu serait du platine pur.

Le platine et l'or sont faciles à séparer : ni l'un ni l'autre ne sont attaqués par l'acide sulfurique ou nitrique. L'or pur n'est jamais attaqué par l'acide nitrique ; mais le platine l'est, lorsqu'il se trouve uni à de l'argent. On ajoute donc de l'argent et le platine se dissout ; l'or reste seul. Le platine se sépare ensuite de l'argent par l'acide hydrochlorique.

2385. Quand on passe l'essai d'argent contenant du platine, la coupellation présente des phénomènes particuliers. Quelques centièmes de platine se reconnaissent bien dans l'argent; le culot n'est pas lisse, ni brillant; sa couleur est moins blanche. S'il y a 0,1 de platine, l'éclair est faible et sans irisation. S'il y a 0,25 de platine, il n'y a plus d'éclair, le bouton n'a pas l'aspect de l'argent pur et reste raboteux. Pour coupeller l'alliage d'argent et de platine, il faut une certaine proportion d'argent; il ne doit pas y avoir plus de 1/3 de platine.

Par la coupellation, on peut donc séparer tous les métaux oxidables du platine, mais on ne peut séparer le platine de l'argent. Voici comment on opère, pour faire le départ de ces deux métaux. On ramène l'alliage à contenir, à peu près, deux parties d'argent pour une partie de platine ou d'or. Car, si l'alliage est trop pauvre en platine, au lieu d'en ajouter, il vaut mieux mettre de l'or. On passe l'essai à une chaleur très-forte. On aplatit le bouton, on le lamine et on le met en cornet. Celui-ci étant introduit dans le matras d'essayeur, on ajoute de l'acide sulfurique concentré et pur; on fait bouillir pendant dix minutes et on décante. On ajoute de nouvel acide, on fait bouillir encore pendant 8 à 10 minutes et on décante de nouveau. Le cornet bien lavé est chauffé au rouge dans un petit creuset absorbant, comme pour l'essai d'or. Il reste du platine pur ou un alliage d'or et de platine, quand on a ajouté de l'or à l'essai.

Par le procédé qu'on vient de décrire et qui est dû à M. Darcet, l'essai de tous les alliages de platine et d'argent peut se faire sans aucune difficulté.

2386. On a souvent cherché à falsifier les monnaies ou les joux d'or, par des alliages ou des placages de platine. Heureusement, il est facile de distinguer la présence du platine à des caractères simples et sûrs, dans le cours ordinaire des essais. En effet, le bouton de retour ne présente pas le phénomène de l'éclair; il est mat et souvent gris. Il est aplati et fortement cristallisé. Au départ, l'acide prend une couleur paille, et il se dépose du platine en poussière noire dans le fond du matras. Quand on verse un excès d'acide hydrochlorique dans la dissolution du nitrate d'argent produit par le départ, et qu'après avoir

filtré la liqueur, on y ajoute une dissolution de sel ammoniac, on obtient un précipité jaune.

Ces caractères dénotent la présence du platine ; mais s'il s'agit d'en fixer la proportion, on éprouve des difficultés bien grandes, quand on veut opérer par la voie sèche. Il faut d'abord fixer à peu près les proportions de l'alliage. On peut y parvenir par l'examen des caractères physiques ; mais si l'on manque de l'habitude nécessaire, on a recours au moyen suivant.

On dissout l'alliage, qui peut contenir du cuivre, de l'argent, de l'or et du platine, dans de l'eau régale au moyen d'une chaleur douce. On étend d'eau et on filtre. Le chlorure d'argent qui reste sur le filtre donne le poids de l'*argent*. La liqueur filtrée étant mêlée de son volume d'alcool, on y ajoute un excès de sel ammoniac, on filtre et on calcine le dépôt. Le sel double d'ammoniaque et de platine se décompose, et on a du *platine* en éponge. On ajoute à la liqueur restante un excès de sulfate de fer et 10 ou 12 grammes de mercure. On met le tout dans un flacon que l'on agite jusqu'à ce que l'or soit amalgamé. On décante la liqueur, et on réunit l'amalgame que l'on distille dans un long creuset. L'*or* reste. La perte représente le *cuivre*. On pourrait, sans aucun doute, faire l'analyse exacte par le même moyen ; mais le dosage du platine offrirait toujours des difficultés réelles. Si l'on voulait opérer par voie humide, il faudrait donc chercher à doser très-exactement l'argent, l'or et le cuivre. La perte indiquerait le platine. Mais, je regarde plutôt cet essai par voie humide, comme étant destiné à diriger, pour arriver à l'essai par voie sèche. Le premier peut alors se faire très-vite, parce que l'on a besoin de résultats à quelques centièmes près seulement, pour se diriger dans les dosages que le départ exige.

2387. M. Chaudet a fait quelques essais pour fixer la marche à suivre dans l'essai de ces alliages quaternaires. En général, il a vu que pour doser le cuivre, la coupellation suffit. L'argent peut toujours être séparé du bouton de retour au moyen de l'acide sulfurique sans perte ni surcharge, quand la proportion d'argent est convenable. Quand le bouton peut être laminé, il en faut bien moins que lorsque son aigreur oblige de l'aplatir seulement au

marteau. Enfin, pour séparer le platine de l'or, on y ajoute de l'argent, et on traite l'alliage par l'acide nitrique, comme dans un départ d'or ordinaire. Il faut que le bouton contienne trois parties d'argent pour une d'or, et six ou sept d'or pour une de platine. Il faut d'ailleurs faire plusieurs départs, l'alliage étant plus difficile à attaquer à cause de la présence du platine. Voici la marche suivie par M. Chaudet, dans les trois essais qu'il a pris pour types.

1er *Alliage.*	Cuivre	0,550
	Or	0,100
	Platine	0,100
	Argent	0,250
		1,000

On le passe à la coupelle à 21° pyrométriques avec 14 gr. de plomb. On laisse la coupelle au fond de la moufle, jusqu'à la fin de l'essai. La perte indique le *cuivre*. On lamine le bouton et on le fait bouillir pendant 16 minutes avec de l'acide sulfurique, puis pendant 8 à 10 minutes avec une nouvelle quantité d'acide. On lave le cornet et on le pèse; la perte indique l'*argent*. On repasse le résidu à la coupelle avec 0,800 d'or pur et 2,700 d'argent. On traite le bouton, comme pour un départ ordinaire d'or. Après avoir été soumis trois fois, à l'action de l'acide nitrique, ordinairement, l'or est pur. Pour s'en assurer, on recommence encore, et si le poids ne change pas, on prend le poids du cornet, on en retranche les 0,800 d'or ajoutés, le reste représente l'*or* de l'alliage. La perte donne le *platine*.

2e *Alliage.*	Cuivre	0,200
	Or	0,020
	Platine	0,200
	Argent	0,580
		1,000

On coupelle avec 8 gr. de plomb à 21° pyrométriques. La perte donne le *cuivre*. On ajoute 1,70 d'or, on coupelle, on aplatit légèrement le bouton, et on le traite à deux reprises par l'acide sulfurique. Abstraction faite de l'or ajouté, la perte égale l'*argent*. On ajoute encore 0,730 d'or et 2,760 d'argent, on coupelle et on départit par

l'acide nitrique. On réitère quatre fois le départ ; le résidu est de l'*or* pur. Abstraction faite de l'or ajouté, la perte égale le *platine*.

3e *Alliage*.	Cuivre	0,100
	Or	0,005
	Platine	0,300
	Argent	0,595
		1,000

On coupelle avec 15 gr. de plomb, à la plus forte chaleur du fourneau. On repasse le bouton avec demi-gramme de plomb. La perte est égale au *cuivre*. Il y a souvent un peu de surcharge. Le bouton aplati peut être departi par l'acide sulfurique. La perte donne l'*argent*. On ajoute 0,900 d'or et 2,120 d'argent, on coupelle et on départit par l'acide nitrique à deux reprises. On inquarte de nouveau le cornet avec 0,100 de platine et 2,715 d'argent. Le nouveau cornet traité, par trois fois, à l'acide nitrique donne de l'*or* pur.

Les alliages qu'on peut avoir à essayer se rapprocheront toujours assez de ceux précédent, ou pourront en être assez facilement rapprochés par l'addition de quantités connues de chacun des métaux qu'ils renferment, pour qu'on ne doive jamais éprouver de grandes difficultés à rentrer dans l'un de ces trois cas.

2388. De toutes les analyses, celle du minérai de platine est, sans contredit, la plus difficile. Cela tient à la ressemblance singulière qui existe entre les métaux qui accompagnent le platine et au grand nombre des élémens que ce minérai contient.

Le minérai de platine renferme du platine, du palladium, de l'iridium, du rhodium, de l'osmium, de l'or, du mercure, du plomb, du cuivre, du fer, du titane, du chrôme, de la silice et de l'alumine. L'analyse peut être singulièrement simplifiée, par un triage attentif ; on en extrait aisément par ce moyen : le fer titané, le fer chrômé ; on enlève aussi des hyacinthes, puis on sépare par le barreau aimanté tout ce qui peut s'y attacher. La partie attirable se compose de fer en écailles et d'un alliage de platine et de fer. Si l'analyse est faite dans un but

commercial, il ne faut donc pas faire usage du barreau, puisqu'il enlève du platine.

On traite donc par l'acide hydrochlorique faible qui dissout le fer et l'oxide de fer. On détermine la proportion de fer obtenue par ce moyen. On chauffe ensuite le minérai au rouge dans un courant de gaz acide carbonique, pour en séparer le mercure. Puis, on le traite par l'eau régale affaiblie qui dissout l'or, le plomb et le cuivre. Après ces préparations, qui ont pour but de purifier le minérai, et qui sont inutiles, si l'on opère sur des grains bien triés, on réduit le minérai en poudre et on le traite par l'eau régale concentrée.

2389. Pour dissoudre le minérai de platine, M. Berzélius recommande d'opérer sur 2 grammes, en ayant soin néanmoins de doser les principes peu abondans sur une plus grande échelle, mais alors on néglige tous les autres élémens, pour s'attacher à un seul.

La dissolution doit être faite dans une cornue de verre munie d'un récipient que l'on maintient froid. L'acide qui distille, pendant l'opération, est jaune, non-seulement à cause du chlore, mais aussi à cause de petites portions de minérai ou de dissolution qui sont projetées. On distille, jusqu'à ce que la liqueur ait une consistance syrupeuse; on ajoute un peu d'eau dans la cornue; on décante avec précaution, et on recohobe sur la mine non attaquée, l'acide qui s'est condensé dans le récipient. On distille de nouveau, et en général, la mine se dissout complètement. Au besoin, on recommencerait l'opération.

Les liqueurs distillées renferment de l'acide osmique. Ces distillations répétées en font donc perdre quelque peu. Pour le doser, on sature presque ces liqueurs avec de la chaux, et quand elles sont à peine acides, on y met un léger excès d'hydrogène sulfuré; on place le mélange dans un flacon qui en soit rempli, et on le bouche. Il se dépose un mélange de sulfure d'osmium et de soufre, qui, séché et pesé, représente 50 à 52 o/o d'osmium.

La dissolution renferme toujours de l'osmiure d'iridium non attaqué. Quand l'eau régale employée est trop chargée d'acide nitrique, elle contient en outre de l'oxide d'iridium. Sa présence embarrasse, parce qu'il passe à travers les filtres; il faut donc éviter cet inconvénient. L'osmiure d'iridium étant recueilli sur un filtre, on éva-

pore les eaux de lavage, et on les réunit à la liqueur saline.

On ajoute à celle-ci, deux fois son volume d'alcool à 0,833 de densité, puis une dissolution saturée de chlorure de potassium, tant qu'il se précipite quelque chose. Le précipité est d'un beau jaune citron, quand la mine ne contient pas d'iridium; dans le cas contraire, sa nuance présente tous les tons, depuis le jaune rougeâtre ou le jaune brun. jusqu'au rouge cinabre. On le jette sur un filtre et on le lave avec un mélange d'alcool et de dissolution de chlorure de potassium. On continue les lavages, tant que ceux-ci sont troublés par l'hydrogène sulfuré.

On obtient ainsi un mélange salin et une liqueur alcoolique qui sont traités séparément.

2390. Le mélange salin resté sur le filtre se compose de perchlorures de platine, d'iridium, de rhodium et de palladium unis au chlorure de potassium. Ce mélange, desséché et mêlé avec son poids de carbonate de soude sec, est mis dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe doucement, jusqu'à ce que toute la masse soit devenue noire. Les chlorures sont décomposés; le platine se réduit; les autres métaux s'oxident. On lave la masse pour dissoudre tous les sels alcalins, et on pèse le résidu sec.

On fond celui-ci avec cinq ou six fois son poids de bisulfate de potasse, en répétant cette opération, tant que le sel se colore. Le rhodium et le palladium se transforment en sulfates doubles, qui peuvent être dissous par l'eau. La liqueur, traitée par un excès de carbonate de soude, doit être évaporée à sec : on calcine le résidu dans un creuset de platine. La matière, reprise par l'eau qui s'empare des sels alcalins, laisse un mélange d'oxides de rhodium et de palladium qu'on réduit par l'hydrogène. On traite enfin le rhodium et le palladium par l'eau régale; le palladium se dissout seul. On sature la liqueur et on en précipite le palladium par le cyanure de mercure. On a donc ainsi le poids du *palladium* et du *rhodium*.

Pour séparer le platine et l'oxide d'iridium, il suffit de traiter le mélange d'abord par l'eau régale faible, ensuite par un mélange d'eau régale concentrée et de sel marin. Ces deux agens dissolvent le platine et attaquent à peine

l'oxide d'iridium, qu'on doit laver avec une solution de sel marin, puis avec une solution de sel ammoniac; enfin, on brûle le filtre et on réduit l'iridium par l'hydrogène. L'*iridium* étant connu, on calcule la quantité d'oxide qu'il représente, et retranchant son poids de celui du mélange, il reste le *platine*. La liqueur obtenue, quand on traite le mélange par l'eau régale et le sel marin, renferme ordinairement un peu d'iridium. On peut l'évaporer, calciner le résidu avec du carbonate de soude et recommencer l'opération.

2391. La liqueur alcoolique renferme des chlorures d'iridium, de rhodium, de palladium, de cuivre, de fer et de manganèse. On y fait passer un excès d'hydrogène sulfuré; on rassemble le précipité obtenu, on le lave et on le met de côté. C'est un mélange de sulfures d'iridium, de rhodium, de palladium et de cuivre. Les liqueurs soumises à l'évaporation, pour chasser l'alcool, en fournissent une nouvelle quantité qui adhère aux capsules. On reprend cette portion par l'ammoniaque qui la dissout; on évapore la solution à sec, et on mêle le résidu avec le précipité obtenu d'abord. On grille le tout, et on obtient ainsi des oxides d'iridium et de rhodium, et des sulfates de palladium et de cuivre. Cette masse, traitée par l'acide hydrochlorique, laisse un résidu formé d'oxides d'iridium et de rhodium; les sous-sulfates de palladium et de cuivre se dissolvent.

On prend la dissolution acide, on y ajoute du chlorure de potassium et un peu d'acide nitrique. On évapore à sec. Le résidu renferme alors des perchlorures de cuivre et de palladium combinés au chlorure alcalin; on le lave avec de l'alcool à 0,833 de densité, qui dissout le chlorure de potassium libre et le chlorure double de cuivre. Il reste donc seulement le chlorure double de palladium, dont le poids représente 28,84 p. 0/0 de *palladium*. La liqueur qui renferme le *cuivre* peut être précipitée par les moyens ordinaires.

Le mélange d'oxides d'iridium et de rhodium laissé par l'acide hydrochlorique, est repris par le sulfate acide de potasse. On en sépare ainsi le *rhodium*. On peut essayer si l'oxide d'iridium renferme du platine, et séparer par l'eau régale l'*iridium* et le *platine*.

2392. La liqueur, traitée par l'hydrogène sulfuré, contient encore du chlorure de fer, des traces d'iridium, de rhodium et de manganèse. Ce dernier peut être négligé. On peroxide le fer par l'acide nitrique; on le précipite au moyen de l'ammoniaque. Le précipité entraîne un peu de rhodium et d'iridium qu'on peut retrouver en réduisant l'oxide par l'hydrogène et dissolvant le fer par l'acide hydrochlorique, le rhodium et l'iridium restent en poudre noire.

Enfin, la liqueur d'où l'on a précipité le fer étant sursaturée par le carbonate de soude et évaporée à sec, on calcine le résidu, on le lave et on obtient encore du rhodium et de l'iridium à l'état d'oxides.

Il est évident que ces traitemens donnent le moyen de doser le *fer*, et qu'en réunissant les deux mélanges de rhodium et d'iridium avec ceux qu'on a obtenus précédemment, et les traitant par le bisulfate de potasse, on peut en extraire le *rhodium* et l'*iridium* isolés.

En réunissant de même les produits analogues, on peut simplifier l'analyse; mais elle sera toujours une des plus compliquées qu'on puisse rencontrer. Encore, laissons-nous de côté ici, l'osmiure d'iridium qui doit être repris par les moyens indiqués plus haut.

2393. Voici l'analyse de quelques minérais de platine, par M. Berzélius.

Barbacoas. Dans la province d'Antioquia de la Colombie.

Ce minérai de platine consiste en grains qui pèsent souvent presque un gramme, entremêlés avec une moindre quantité de plus petits. M. Berzélius a trouvé pour les plus gros grains, la composition suivante :

Platine. . .	84,30
Rhodium. .	3,46
Iridium. . .	1,46
Palladium. .	1,06
Osmium.. .	1,03
Cuivre. . .	0,74
Fer.	5,31
Quarz. . . .	0,60
Chaux. . .	0.12
	98,08

Nischne Tagilsk. Sibérie. Ce minérai de platine a une couleur grise obscure, et contient beaucoup de grains magnétiques, dont une partie a de la polarité, et les plus grands à un tel degré, qu'ils soulèvent de petits morceaux de fil d'acier. M. Berzélius a analysé séparément les grains magnétiques et les grains non magnétiques. Voici les résultats de plusieurs analyses.

		Non magnétique.	Magnétique.
	Platine	78,94	73,58
	Iridium	4,97	2,35
	Rhodium	0,86	1,15
	Palladium	0,28	0,30
	Fer	11,04	12,98
	Cuivre	0,70	5,20
Osmiure d'iridium	En grains	1,00	0,00
	En écailles	0,96	0,00
	Matières insolubles	0,00	2,30
		98,75	97,86

Goroblagodat. Sibérie. Ce minérai ne renferme aucun grain magnétique, et offre une particularité remarquable en ce qu'il ne contient point d'iridium. M. Berzélius en a trouvé pourtant une trace dans un échantillon, ce qui montre qu'il peut s'y trouver çà et là, mais rarement, des grains contenant de l'iridium. Voici sa composition.

Platine. . . .	86,50
Rhodium. . .	1,15
Palladium. . .	1,10
Cuivre.	0,45
Fer.	8,32
Osm. d'iridium	1,40
	98,92

FIN DU TROISIÈME VOLUME.





